

3.2 Organische Verdicker

Gijsbert Kroon

3.2.0 Einführung

Organische Verdicker kommen sowohl in Farb- und Lacksystemen auf Lösemittelbasis als auch auf Wasserbasis zur Anwendung. Hierdurch werden die Viskosität, Fließverhalten, Ablaufwiderstand und Verarbeitungviskosität bei geringer und hoher Schergeschwindigkeit geregelt. Bei richtiger Wahl des Verdickungsmittels kann man dem Lacksystem auch einen bestimmten Fließpunkt oder ein zeitabhängiges Fließverhalten verleihen.

3.2.0.1 Organische Verdickungsmittel für Anstrichstoffe auf Wasserbasis

In Lacken auf Wasserbasis können die Verdickungsmittel nach der Art und Weise, wie sie den Anstrichstoff verdicken, unterschieden werden. Es gibt Produkte, die nur die Wasserphase verdicken, und Systemverdickungsmittel, die dem Lack durch Wechselwirkung mit anderen Lackbestandteilen Viskosität verleihen.

Wasserphasenverdickungsmittel

Innerhalb der Produktgruppe, die nur die Wasserphase verdickt, sind Celluloseether die am häufigsten benutzten Materialien. Wir können folgende Produktgruppen unterscheiden:

- Cellulosederivate
- Stärkederivate
- Acrylatverdickungsmittel

Verschiedene Produkte auf Stärkebasis kommen in sehr hoch pigmentierten preiswerten Anstrichstoffen als Ersatz sowohl des Bindemittels als auch des Verdickungsmittels zum Einsatz. Dabei handelt es sich um Anstrichstoffe mit einer Pigment-Volumen-Konzentration von mehr als 85%. Die Anwendung dieser Art von Anstrichsystemen nahm in den letzten Jahrzehnten stark ab. Acrylatverdickungsmittel kommen auch in beschränktem Maße in Wandfarben und eher bei der Innenanwendung zum Einsatz. Der Vorteil solcher Produkte ist, daß sie in flüssiger Form als Emulsion geliefert werden. Nachteilig ist, daß die verdickende Wirkung von

Best Available Copy

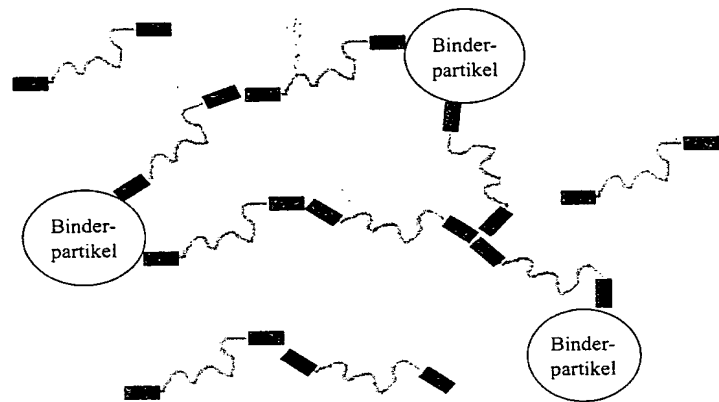


Abb. 3.2-1. Das Wirkungsprinzip von Systemverdickungsmitteln

mit beispielsweise Halogenalkanen oder Epoxiden möglich. Obwohl die Anbindung der hydrophoben Gruppen an die Basis Polymer-Polyethylenoxid unterschiedlich sein kann, hat dies kaum Einfluß auf das Verhalten der Produkte in der Lackfarbe. Diese Produkte werden in Abschnitt 3.2.2 detailliert besprochen.

Assoziative Acrylatverdickungsmittel

Assoziative Acrylatverdickungsmittel sind unter dem Terminus hydrophobically modified alkali-swelling emulsions (HASE) bekannt. Diese Produkte können chemisch aus drei Blöcken zusammengesetzt sein, wiedergegeben in Abbildung 3.2-2.

Für die Wasser- bzw. Alkalilöslichkeit wird ein hydrophiles Monomer wie Acrylsäure eingebaut. Um ein optimales Gleichgewicht zwischen Wasserempfindlichkeit und Wasserverträglichkeit zu erhalten, wird ein hydrophobes Monomer wie Ethylacrylat als Comonomer eingesetzt. Dieses Monomer trägt jedoch nicht zum assoziativen Verhalten solcher Produkte bei. Für die Bearbeitung des assoziativen Verhaltens braucht man eine stärkere hydrophobe Gruppe. Aus diesen Gründen wird ein drittes Monomer eingebaut, wie z.B. ein Alkylvinylether mit einer Alkylgruppe

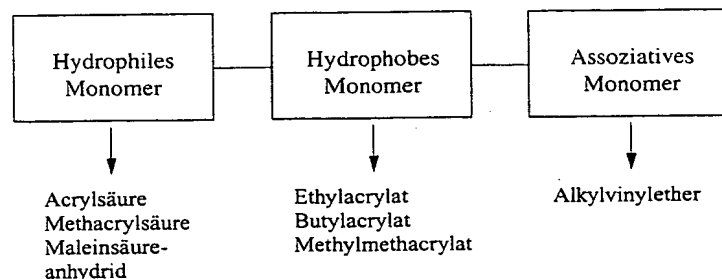


Abb. 3.2-2. Strukturbildungsblöcke von assoziativen Acrylatverdickungsmitteln

dem pH-Wert des Beschichtungssystems abhängt. Wenn der pH-Wert der Lackfarbe schwankt, schwankt auch ihre Viskosität. Für dekorative Emulsionsfarben kommen vor allem Cellulosederivate zur Anwendung. Die am häufigsten angewandten Materialien sind Hydroxyethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Carboxymethylcellulose. Diese Produkte werden detailliert in Abschnitt 3.2.1 besprochen.

Der Vorteil von Produkten, die die Anstrichstoffe nur über die Wasserphase verdicken, ist, daß sie systemunabhängig funktionieren und daher das rheologische Verhalten des Anstrichstoffes bei solchen Produkten vorhersehbar wird.

Die Produkte verdicken die Wasserphase in zwei Stufen. Das Wasser wird durch Wasserstoffbrücken gebunden, was nur zu einer geringen Viskositätserhöhung führt. Bei Erhöhung der Konzentration wird die Viskosität durch Polymerkettenüberlappung enorm erhöht und die letztendliche Viskosität des Anstrichmittels erreicht. Ein Lacksystem verhält sich einerseits wie ein viskoelastisches Material, also flüssige Eigenschaften, andererseits aber auch wie ein elastisches Material. Ein Nachteil eines solchen Verdickungsmechanismus ist, daß aufgrund der dominierenden Wirkung der elastischen Komponente die Viskosität der Lackfarbe unzureichend wird. Dadurch können Verdickungsmittel für Hochglanzfarben, die mit dem Pinsel verstreichbar sind, nicht genutzt werden. Darüber hinaus können hochmolekulare Verdickungsmittel zur Flockulation von Pigmentteilchen und Bindemittelteilchen bei unzureichender Stabilisierung von Pigment oder Bindemittel beitragen. Dies führt zu einer Verringerung des Filmglanzes bei Hochglanzfarben und zu einer erhöhten Wasserempfindlichkeit der letztlich entstehenden Beschichtung. Diese Probleme wiederum haben zur Entwicklung der Systemverdickungsmittel geführt.

Systemverdickungsmittel

Unter Systemverdickungsmitteln werden organische Verdickungsmittel verstanden, die zwar in bestimmtem Maße wasserlöslich sind, die Lackfarbe aber infolge Wechselwirkung mit anderen Farbkomponenten verdicken. Es wird angenommen, daß diese Interaktionen auf hydrophoben Kräften beruhen. Eine schematische Darstellung eines solchen Mechanismus enthält Abbildung 3.2-1.

Innerhalb der Gruppe von Systemverdickungsmitteln kann man drei Produktgruppen unterscheiden:

- Hydrophob modifizierte Polyoxyethylene
- Assoziative Acrylatverdickungsmittel
- Assoziative Celluloseether

Hydrophob modifizierte Polyethylenoxide

Diese Produkte sind meist besser als Polyurethanverdickungsmittel oder als hydrophobically modified ethoxylated urethanes (HEUR) bekannt. Die Basis jedoch Polyoxyethylen, an das auf verschiedenen Wegen hydrophobe Gruppen chemisch gebunden werden können. Im Falle eines Polyurethanverdickungsmittels geschieht dies durch Reaktion mit Polyisocyanaten. Dies ist aber auch durch eine Real-

von mindestens acht Kohlenstoffatomen. Die Löslichkeit in Wasser kann weiter durch Vernetzen des Polymers eingeschränkt werden. Das Endprodukt ist eine wässrige Emulsion mit einer milchartigen Farbe. Diese Acrylatverdickungsmittel lösen sich nur in einem pH-Bereich von 8 bis 10. Außerhalb dieses pH-Bereiches nimmt die Viskosität und somit die verdickende Wirkung solcher Produkte ab. Dies ist wiederum einer der Nachteile solcher Materialien. Ein weiterer Nachteil ist der anionogene Charakter in einer alkalischen Umgebung. Dies führt zu einer erhöhten Wasserempfindlichkeit, so daß derartige Produkte für Außenfarben nicht geeignet sind. Die erwähnten Schwächen können in vielen Fällen durch Formulierungsanpassungen korrigiert werden.

Assoziative Celluloseether

In der Farbenindustrie werden neben den traditionellen Celluloseethern auch assoziative Celluloseether eingesetzt mit dem primären Ziel, den Widerstand gegen Spritzer und die Deckkraft der Lackfarbe zu steigern. Diese Produkte werden auf Basis von Hydroxyethylcellulose und Ethylhydroxyethylcellulose hergestellt, wobei das Basispolymer mit hydrophoben Gruppen modifiziert wird. Die hydrophoben Gruppen sind in der Lage, eine Wechselwirkung mit anderen Lackbestandteilen einzugehen. Eine detaillierte Beschreibung dieser Produkte findet sich in Abschnitt 3.2.1.

3.2.0.2 Verdickungsmittel für Lösemittelfarben

In lösemittelhaltigen Anstrichstoffen wird die Viskosität zum großen Teil durch das Bindemittel selbst bestimmt. Es werden Verdickungsmittel eingesetzt, um Thixotropie zu erzielen und eine Sedimentierung von Pigmenten zu bekämpfen. Darüber hinaus ergeben bestimmte Verdickungsmittel eine Viskositätssteigerung und ein pseudoplastischeres Fließverhalten. Diese Verdickungsmittel werden im Abschnitt 3.2.3 besprochen.

Wir können die organischen Verdickungsmittel in dem Schema in Abbildung 3.2-3 zusammenfassen.

Die Hauptfunktionen von Verdicker lassen sich mit drei Kernbegriffen zusammenfassen:

- Stabilität
- Lösemittelretention
- Rheologie

In den Abschnitten 3.2.1 bis 3.2.3 werden die verschiedenen Produkte speziell unter Berücksichtigung dieser Kernbegriffe behandelt. Für Literaturangaben wird auf die Abschnitte 3.2.1 bis 3.2.3 verwiesen.

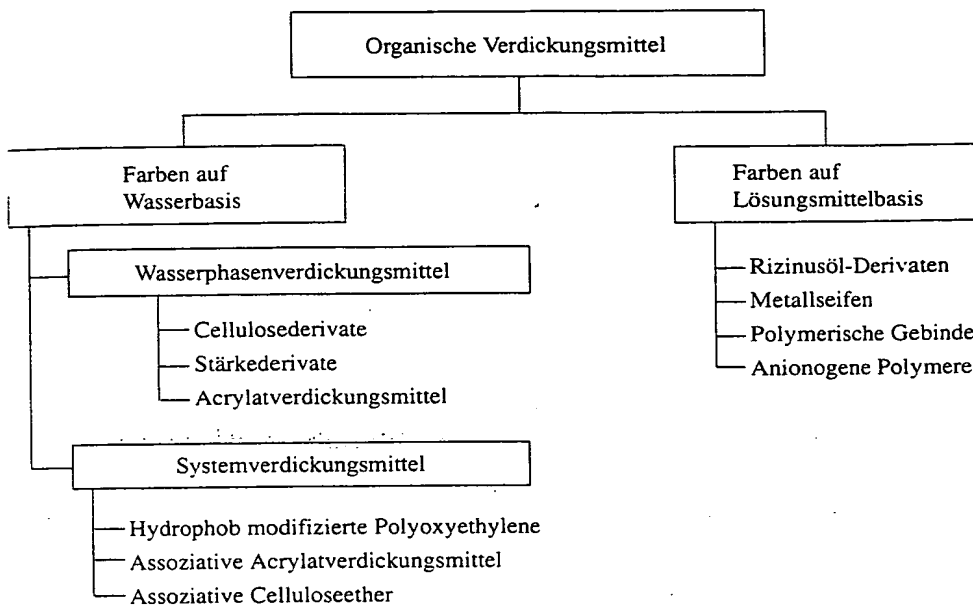


Abb. 3.2-3. Verdickungsmittel

3.2.1 Cellulosederivate

Gijsbert Kroon

Celluloseether kommen bereits seit Jahrzehnten als Verdickungsmittel für Latexfarben zur Anwendung^[3-10]. Weltweit werden ca. 35000 t nicht-ionogene Celluloseether pro Jahr als Verdickungsmittel in Latexfarben verarbeitet: ein beträchtliches Volumen. Dieses Kapitel widmet sich sowohl den traditionellen Celluloseethern als auch den assoziativen Celluloseethern in Dispersionsfarben.

3.2.1.1 Chemie von Celluloseethern

Das Grundmaterial für die Herstellung von Cellulosederivaten^{[3-11]–[3-15]} ist Cellulose. Cellulose ist ein Polysaccharid und ist aus sogenannten Anhydroglucoseeinheiten zusammengesetzt, die über 1,4-beta-glucosidische Verbindungen aneinander gebunden sind (Abb. 3.2-4).

Sowohl der Ursprung der Cellulose als auch die angewandte Reinigungsmethode haben Einfluß auf die Qualität und die physikalischen Eigenschaften der Cellulo-

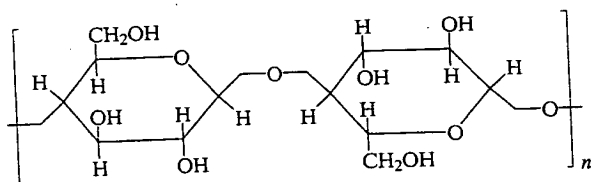


Abb. 3.2-4. Struktur von Cellulose

seether, die aus Cellulose produziert worden sind. Die wichtigsten Quellen für Cellulose sind Baumwoll-Linters und Holzcellulose. Baumwoll-Linter enthält ca. 90% Cellulose, während die Reinheit von Holzpulp nur 50% beträgt. Baumwoll-Linters hat einen viel höheren durchschnittlichen Polymerisationsgrad als Holzcellulose und stellt daher die wichtigste Quelle für die Herstellung höhermolekularer Celluloseether dar.

Jede Anhydroglucose-Einheit enthält drei funktionelle Hydroxylgruppen, die für eine chemische Modifikation geeignet sind.

Die Modifikation von Cellulose erfolgt meistens über Veresterung und Veretherung und ist in ihrer Art ziemlich komplex. Obwohl die Hydroxylgruppen eine Reaktivität besitzen, die mit der von kurzen aliphatischen Alkoholen vergleichbar ist, ist es schwierig, Reaktionen ablaufen zu lassen. Dies hat mit dem kristallinen Charakter von Cellulose zu tun. Die Polymerketten sind stark geordnet (Abb. 3.2-5), und zwar durch die Formation der Wasserstoffbrückenbildung zwischen zwei benachbarten Ketten. Durch die Behandlung der Cellulose mit Lauge wird eine negative repulsive Ladung an den Ketten angebracht, wodurch die Kristallinität des Polymers aufgebrochen wird und die Hydroxylgruppen für Reagentien erreichbar werden.

Durch die Lauge werden die Hydroxylgruppen in die noch reaktiveren Alkoxidionen umgewandelt. Diese reaktive Cellulose wird Alkalicellulose genannt. Die Herstellung der Alkalicellulose stellt eines der Geheimnisse für die Herstellung guter

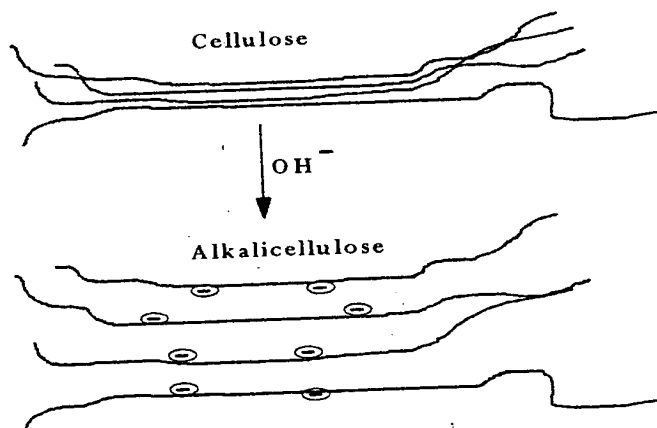


Abb. 3.2-5. Modifikation von Cellulose

Produkt
mit einer
Die ei
gestellt.

Abb. 3.2

Die
und m
lose k
heit v
tel ver
droxy
Zur
im Pol
nition
zahl v
ist.

Der
Substi
Für
Materi
Fall.

Nac
droxy
daß n
Dies
Abbil
lare S

Produkte dar. Eine Veresterung kann über die Williamson-Synthese durch Reaktion mit einem Halogenalkan oder durch Oxyalkylierung stattfinden.

Die eher für Farbanwendungen wichtigen Reaktionen sind in Abbildung 3.2-6 dargestellt.

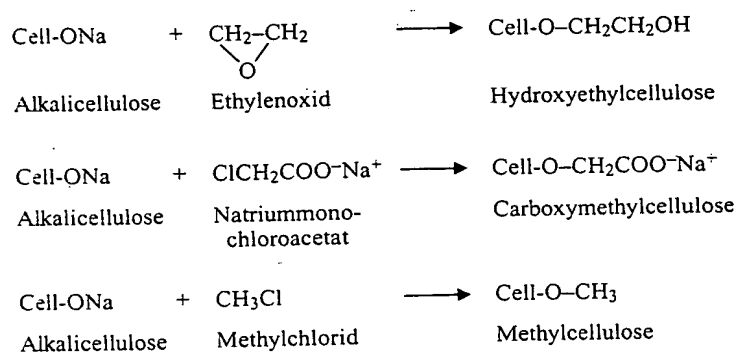


Abb. 3.2-6. Einige Beispiele für die Synthese von Cellulosederivaten

Die Reaktion von Alkalicellulose mit Ethylenoxid ergibt Hydroxyethylcellulose, und mit Monochloressigsäure wird Carboxymethylcellulose gebildet. Methylcellulose kommt durch die Reaktion von Cellulose mit Methylchlorid, unter Anwesenheit von Lauge, zustande. Meistens wird nicht Methylcellulose als Verdickungsmittel verarbeitet, sondern die Mischether Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose.

Zur Charakterisierung der Produkte sind Art und Anzahl der Substituenten, die sich im Polymer befinden, notwendig^{[3-15]-[3-17]}. Zu diesem Zweck wurden zwei Definitionen eingeführt. Der Substitutionsgrad (DS) wird als die durchschnittliche Anzahl von Hydroxylgruppen definiert, die pro Anhydroglucose-Einheit substituiert ist.

Der molare Substitutionsgrad (MS) wird als die durchschnittliche Anzahl molarer Substituenten pro Anhydroglucose-Einheit definiert.

Für Methylcellulose und Carboxymethylcellulose ist der DS ausreichend, um das Material zu charakterisieren. Für Hydroxyethylcellulose ist dies jedoch nicht der Fall.

Nach Reaktion mit Ethylenoxid enthält der Substituent schließlich wieder eine Hydroxylgruppe, die in der Lage ist, weiter zu reagieren, wodurch es möglich wird, daß nach der Reaktion mehr als ein Substituent pro Hydroxylgruppe vorhanden ist. Dies wird mit der folgenden Strukturformel von Hydroxyethylcellulose (HEC) in Abbildung 3.2-7 erläutert. Beruhend auf den angegebenen Definitionen ist die molare Substitution 2.5, während der Substitutionsgrad 1.5 beträgt.

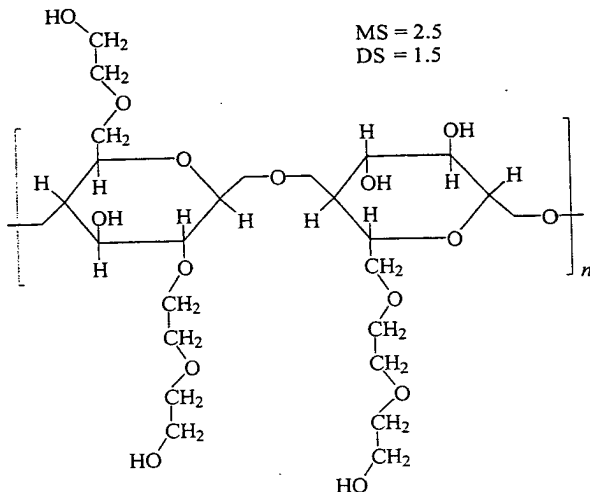


Abb. 3.2-7. Struktur von Hydroxyethylcellulose

Abb. 3.2-8. Ein

3.2.1.2 Zugabe von Celluloseethern zu einer Farbe

Das Verdickungsmittel kann während verschiedener Stadien des Produktionsprozesses^{[3-18], [3-19]} hinzugefügt werden. Die üblichste Methode ist aber das Hinzufügen zu der Prämix-Phase vor dem Mahlen von Pigment und Füllstoffen. Die Celluloseether werden vor allem in Form eines Pulvers verkauft. Die wasserlöslichen Polymere neigen dazu, während des Lösungsprozesses zu agglomerieren, wenn sie nicht sorgfältig der Wasserphase beigemischt wurden. Die Außenschicht des Polymereteilchens schwillt zu einem Gel an, wodurch es schwierig wird, die innersten Teile zu lösen. Die Lösungszeit des Produktes hängt von dem Agglomerationsmaß ab. Es ist wichtig, daß die Teilchen zuerst gut in der Wasserphase verteilt werden. Aus diesem Grunde kommen die meisten Celluloseether nach einer Behandlung mit Glyoxal zur Anwendung. Dies ergibt eine vorübergehende Vernetzung des Polymeres, so daß das Material Zeit hat, sich vor dem Lösen in der Wasserphase gut zu verteilen. Die Hydrationszeit kann durch die Menge an Glyoxal, die dem Produkt beigegeben wurde, eingestellt werden. Die Vernetzung mit Glyoxal vermeidet Klumpenbildung. Die Hydrationszeit ist darüber hinaus von der Temperatur und dem pH des Systems abhängig.

Der Effekt der Glyoxalbehandlung auf das Auflösungsverhalten von Celluloseethern ist in der folgenden Abbildung 3.2-8 wiedergegeben.

Der Celluloseether kann als Pulver, Polymerlösung oder als Suspension beigegeben werden. Die Polymerlösung läßt sich während des gesamten Produktionsprozesses problemlos beimengen. Es ist wichtig, einer Tanklösung ein Konservierungsmittel hinzuzufügen. Die Beigabe des Celluloseethers kann auch in Form einer Suspension in organischen Lösemitteln wie Glykolen und Coaleszenzmitteln stattfinden.

den. Der Vort
Konzentration
kann. Dadurch
gung. Es ist s
glyoxalbehand
der Farbe beig
phase benutzt.
erhöht, um die

Von der Bei
zesses wird a
von der gewü
ren Deckenfa
demittel zur A
In Wandfarbe
Celluloseethe
hier nacheina
Basis eines S
wandfarbe (A
geben.

In Silikatfa
In diesen Farl
thylcellulose,
cellulose zur
Ethylhydroxy
nicht ausreicht

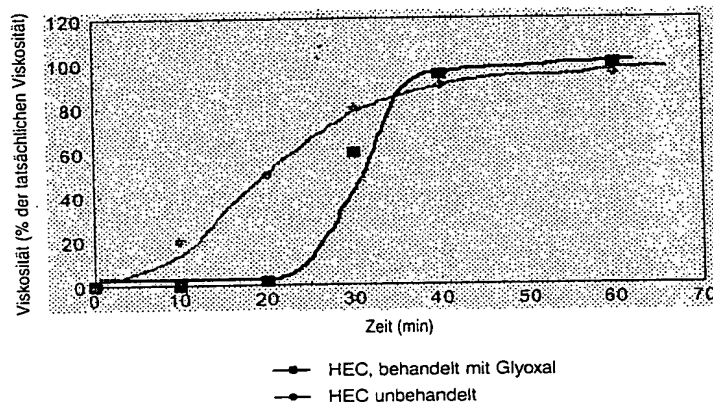


Abb. 3.2-8. Einfluß der Glyoxalbehandlung auf das Auflösungsverhalten von Celluloseethern

den. Der Vorteil von Suspensionen ist, daß der Celluloseether in einer höheren Konzentration, als dies bei einer Polymerlösung der Fall ist, eingesetzt werden kann. Dadurch steht weiterhin mehr freies Wasser für die Formulierung zur Verfügung. Es ist sogar möglich, und dies stellt eine häufig angewandte Methode dar, glyoxalbehandelte Celluloseether in Wasser zu suspendieren, bevor das Material der Farbe beigemischt wird. Die Beigabe als Pulver wird vor allem für die Mahlphase benutzt. Häufig wird der pH des Prämix nach Zugabe des Verdickungsmittels erhöht, um die Auflösungszeit zu verkürzen.

Von der Beigabe des Celluloseethers als Pulver am Ende des Farbherstellungsprozesses wird abgeraten. Die Menge des zu dosierenden Verdickungsmittels hängt von der gewünschten Viskosität des Endproduktes, der Farbe, ab. In den preiswerten Deckenfarben kommt Carboxymethylcellulose als Verdickungsmittel und Bindemittel zur Anwendung und die Dosierung kann gut und gerne 3 Gew.% betragen. In Wandfarben mit einer Pigment-Volumen-Konzentration von 30–80% liegt der Celluloseetherverbrauch bei ungefähr 0,3–0,6 Gew.%. Zur Erläuterung werden hier nacheinander eine Farbzeptur einer matten Innenwandfarbe (Abb. 3.2-9) auf Basis eines Styrolacrylat-Bindemittels und einer lösemittelfreien matten Innenwandfarbe (Abb. 3.2-10) auf Basis eines Vinylacetat-ethylen-Copolymers angegeben.

In Silikatfarben ist die Dosierung wieder etwas geringer, nämlich 0,1–0,3 Gew.%. In diesen Farbsystemen können nur die hydrophilen Celluloseether wie Hydroxyethylcellulose, hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose und Carboxymethylcellulose zur Anwendung kommen. Wegen des hohen Elektrolytgehaltes sind Ethylhydroxyethylcellulose und die Methylcellulosederivate in solchen Systemen nicht ausreichend löslich.

struktur von
cellulose

Produktionspro-
ber das Hinzufü-
offen. Die Cellu-
asserlöslichen Po-
rieren, wenn sie
schicht des Poly-
ird, die innersten
glomerationsmaß
e verteilt werden.
einer Behandlung
netzung des Poly-
asserphase gut zu
die dem Produkt
glyoxal vermeidet
r Temperatur und

n von Cellulosee-

suspension beigege-
n Produktionspro-
n Konservierungs-
in Form einer Sus-
nzmitteln stattfin-

	Gewichtsteile
Wasser	140
Natriumhexamethaphosphat [Befeuchter]	2
Ammoniumsalz von Polyacrylsäure [Dispergiermittel]	3
Entschäumer	2
Celluloseether (MV*)	4
Konservierungsmittel	2
Titandioxid	92
Calciumkarbonat (2 µm)	168
Calciumkarbonat (5 µm)	252
Talk	42
Styrolacrylat-Latex (50% fester Stoff)	100
Methoxypropanol	9
Coaleszenzmittel	15
Wasser	169
Gesamt	1000

* Mittlerer Viskosetyp; 2% Brookfield-Viskosität: ~6000 mPas

Abb. 3.2-9. Formulierung einer Innenwandfarbe (PVC 80%) beruhend auf einem Styrolacrylat-Bindemittel mit 0,4 Gew.% eines mittelvviskosen Celluloseethers

	Gewichtsteile
Wasser	170
Natriumhexamethaphosphat [Befeuchter]	2
Ammoniumsalz von Polyacrylsäure [Dispergiermittel]	3
Entschäumer	2
Celluloseether (MV*)	4
Konservierungsmittel	2
Titandioxid	92
Calciumkarbonat (2 µm)	168
Calciumkarbonat (5 µm)	252
Talk	42
VAc-E-Latex (50% fester Stoff)	115
Wasser	148
Gesamt	1000

* Mittlerer Viskosetyp; 2% Brookfield-Viskosität: ~6000 mPas

Abb. 3.2-10. Formulierung einer lösemittelfreien Innenwandfarbe (PVC 80%) beruhend auf einem Vinylacetat-ethylen-Copolymer-Bindemittel mit 0,4 Gew.% eines mittelvviskosen Celluloseethers

Gewichtsteile

140
2
3
2
4
2
92
168
252
42
100
9
15
169
1000

l auf einem Styrol-

Gewichtsteile

170
2
3
2
4
2
92
168
252
42
115
148
1000

VC 80%) beruhend
eines mittelvviskosen

3.2.1.3 Farbeigenschaften, beeinflußt durch den Celluloseether

Der Celluloseether stattet die Farbe mit drei Grundeigenschaften aus: Viskosität, Stabilität und Wasserretention^{[3-16], [3-18]–[3-22]}. Das Verdickungsmittel ist während aller Prozeß- und Anwendungsphase der Farbe einschließlich Produktion, Lagerung und Anwendung von Wichtigkeit. In der Herstellung vermittelt das Verdickungsmittel dem Prämix während des Mahlens der Farbe ausreichende Viskosität, um eine gute Mischung und Dispersion der Pigmente zu erreichen. Bei unzureichender Viskosität der Mahlphase würde viel Mischenergie in einer turbulenten Strömung verloren gehen und somit nicht für das Mahlen der Pigmente genutzt werden können.

Während der Lagerung der Farbe vermitteln die Verdickungsmittel Stabilität, um die Pigment- und Füllstoffteilchen suspendiert zu halten und eine Sedimentierung zu vermeiden. Durch Minimalisierung der Neigung zum Verkleben der dispergierten Teilchen erhöhen die Verdickungsmittel die mechanische Stabilität und die Frost-Tau-Stabilität der Farbe.

Während der Anwendungsphase der Farbe sorgt das Verdickungsmittel für eine ausreichende Beladung des Aufrägers, Rolle oder Pinsel, und es wird der Transport der Farbe aus der Dose zum Substrat akzeptabel. Darüber hinaus tragen die Verdickungsmittel zu der richtigen Anwendungsviskosität bei, was das Deckvermögen der Farbe stark fördert. Auch beeinflussen die Verdickungsmittel das Fließen der Farbe. Auf porösen Substraten ist die Wasserretention von Celluloseethern wichtig, so daß das Wasser nicht direkt in den Untergrund gesaugt wird.

Obwohl die Hauptfunktionen der Celluloseether hier genannt worden sind, werden viele andere Eigenschaften der Farbe auch durch die Wahl des Typs des Celluloseethers beeinflußt.

Einfluß der Substituentenwahl

Obwohl es nicht möglich ist, für die besten Celluloseether ein Schwarz/Weiß-Bild in Termini von Farbeigenschaften zu zeichnen, kann man aufgrund von Erfahrungen und experimenteller Forschung sehr wohl etwas über den Einfluß der Substituentenwahl auf die Farbeigenschaften sagen. Die verschiedenen Farbeigenschaften, die durch die Wahl des Verdickungsmittels beeinflußt werden, können an verschiedenen Produkte verglichen werden. Zu diesem Zweck vergleichen wir Hydroxyethylcellulose (HEC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC), Ethylhydroxyethylcellulose (EHEC) und Carboxymethylcellulose (CMC) bezüglich der verschiedenen Farbeigenschaften. Die relative Leistung ist in Abbildung 3.2-11 wiedergegeben.

Während des Dispergierens von Pigment und Füllstoffen ist es wichtig, daß das Verdickungsmittel den Dispersionsgrad nicht negativ beeinflußt. Das beste Ergebnis erzielt man mit Hydroxyethylcellulose, was durch Titrationsmethoden von Polymerlösungen an Titandioxidpasten einfach festzustellen ist. Dies zeigt sich bei Farbsystemen, bei denen relativ wenig polymere Dispergierungsmittel eingesetzt werden. Die Schaumbildung während des Mahlprozesses, aber auch während des weiteren Ablaufs des Herstellungsprozesses, muß soweit wie möglich eingeschränkt werden. Dies bedeutet, daß das Verdickungsmittel die Oberflächenspannung der

	Bestes Ergebnis						Schlechtestes Ergebnis
Pigmentdispersion	HEC	>	CMC	>	EHEC	>	MHEC
Schaumbildung	HEC	=	CMC	<	EHEC	<	MHEC
Verdickungseffizienz	MHEC	>	HEC	>	EHEC	>	CMC
Lagerstabilität	HEC	>	EHEC	=	MHEC	>	CMC
Biostabilität	HEC	>	EHEC	>	MHEC	>	CMC
Verstreichbarkeit	HEC	>	EHEC	>	CMC	>	MHEC
Pinselviskosität	MHEC	>	CMC	>	HEC	=	EHEC
Spritzresistenz	MHEC	>	HEC	=	CMC	=	EHEC
Fließen	MHEC	=	CMC	>	HEC	=	EHEC
Ablaufwiderstand	HEC	=	EHEC	>	CMC	=	MHEC
Wasserretention	HEC	>	CMC	>	EHEC	>	MHEC
Farbentwicklung	HEC	>	CMC	>	EHEC	>	MHEC
Scheuerfestigkeit	HEC	=	MHEC	=	EHEC	>	CMC

Abb. 3.2-11. Einfluß der Substituenten von Celluloseethern auf die verschiedenen Eigenschaften

kontinuierlichen Phase so wenig wie möglich verringern darf. Dies ist der Grund dafür, daß die hydrophileren Celluloseether (CMC und HEC) hier am besten funktionieren. Die verdickende Wirkung des Celluloseethers hängt mehr von dem Molekulargewicht als von der Substituentenwahl ab. Man kann aber einen indirekten Effekt feststellen. Methylcellulosederivate besitzen eine bestimmte Interaktion mit Pigmenten, resultierend in einem etwas geringerem Dispersionsgrad der Farbe. Dies hat einen geringen Effekt auf die Viskosität der Farbe, und es kann dann so aussehen, als ob die MHEC in ihrer verdickenden Wirkung etwas effizienter ist. Darüber hinaus kann man feststellen, daß die Pseudoplastizität von Methylcelluloselösungen etwas geringer ist als die von Hydroxyethylcellulose und Ethylhydroxyethylcellulose. Dies ergibt im mittleren Scher-Bereich (Brookfield-Viskosität, Stormer-Viskosität) und bei höherer Schergeschwindigkeit eine höhere Viskosität und wirkt positiv auf den verdickenden Effekt des Produktes und auf die Anwendungsviskosität. Dies ist der Grund dafür, daß Farben, die mit Methylcellulosederivaten verdickt sind, häufig eine etwas höhere ICI-Viskosität aufweisen.

Die höhere Anwendungsviskosität ist positiv für die Deckkraft (dickere Farbschicht) und den Widerstand gegen Spritzer während einer Anwendung mit der Rolle. Die geringere Viskosität bei geringeren Schergeschwindigkeiten ist positiv für das Fließen, aber negativ für den Ablaufwiderstand bei Auftragung auf vertikale Flächen.

Die Lagerstabilität der Farbe ist allgemein bei Hydroxyethylcellulose am besten, in Anbetracht der geringen Interaktion mit Pigment, Füllstoffen und Bindemittel der Farbe. Darüber hinaus wird die Lagerstabilität durch die Tatsache gefördert, daß Wasser im Temperaturbereich von 0 bis 100°C trotz des Vorhandenseins von Elektrolyten und Glykolen ein sehr gutes Lösemittel für HEC ist.

Der Widerstand aus verschiedenen Ursachen können die chemisch auf einen Viskositätsentwurf, w und die Ketten der Glucose-Einheiten sein. Dies ist 20% unsubstituierten Viskosität substituierte I-satz an unsubstituierten Dies ist der Grund, daß die Farbe aufweisen zymatischer K die Abnahme am geringsten ohne das Produkt derstand gegen daß die Beigatelt eine bestim

Für die Aufstellung des Verhältnisses beim hydr

Die Farbsysteme weisen kein Produktentwicklung wird die Beeinflussung des und dem nicht bea

Abb. 3.2-12. \n lulose als Funk

Schlechtestes
Ergebnis

MHEC
MHEC
CMC
CMC
MHEC
EHEC
EHEC
EHEC
MHEC
MHEC
MHEC
CMC

hiedenen Eigen-

ist der Grund
m besten funk-
von dem Mole-
indirekten Ef-
Interaktion mit
rad der Farbe.
s kann dann so
effizienter ist.
Methylcellulo-
nd Ethylhydro-
field-Viskosität,
here Viskosität
auf die Anwen-
ylcellulosederi-
n.

(dickere Farb-
ndung mit der
iten ist positiv
ng auf vertikale

se am besten, in
Bindemittel der
gefördert, daß
seins von Elek-

Der Widerstand gegen Enzyme ist bei Kontamination mit Mikroorganismen, die aus verschiedenen Quellen in die Farbe gelangen können, wichtig. Spezielle Enzyme können die Celluloseetherkette am Sauerstoff der 1,4-glycosidischen Bindung chemisch aufbrechen, so daß das Endprodukt eine geringere Kettenlänge hat, was einen Viskositätsverlust bewirkt. Wenn die Anhydroglucose-Einheit einen Substituenten trägt, wird das Enzym sterisch daran gehindert, den Sauerstoff anzugreifen, und die Kette bleibt unbeeinträchtigt. Wenn also dafür gesorgt wird, daß jede Anhydroglucose-Einheit einen Substituenten enthält, wird das Material 100%ig biostabil sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die meisten Celluloseether enthalten 10 bis 20% unsubstituierte Monomereinheiten und werden den größten Teil der aufgebauten Viskosität nach Kontamination verlieren. Es stehen heute aber gleichförmiger substituierte Hydroxyethylcellulosen^{[3-16], [3-23]} zur Verfügung, die einen Prozentsatz an unsubstituierten Anhydroglucose-Einheiten von unter 2 Gew.% enthalten. Dies ist der Grund dafür, daß diese Produkte den größten Widerstand gegen Enzyme aufweisen, wie in Abbildung 3.2-12 dargestellt. Die Graphik zeigt, daß nach enzymatischer Kontamination einer Polymerlösung mit einer Viskosität von 100 KU die Abnahme der Viskosität bei der „biostabilen“ Hydroxyethylcellulose (HEC-B) am geringsten ist, so daß die Farbe in der Praxis immer noch benutzt werden kann, ohne das Produkt aufbereiten zu müssen. Daß Celluloseether mit verbessertem Widerstand gegen enzymatischen Abbau zur Verfügung stehen, bedeutet jedoch nicht, daß die Beigabe von Konservierungsmitteln entfallen kann. Diese Beigabe vermittelt eine bestimmte Anwendungssicherheit.

Für die Auftragung der Farbe auf poröse Flächen ist eine gute Wasserretentionsleistung des Verdickungsmittels sehr wichtig. Die Wasserretention scheint in der Praxis beim hydrophileren Celluloseether HEC am besten zu sein.

Die Farbsysteme mit Farbpigmenten ergeben für Hydroxyethylcellulose normalerweise kein Problem, was die Flockulation dieser Farbpigmente angeht. Die Farbentwicklung wird für HEC daher auch nicht oder kaum durch die angewandte Scherkraft beeinflusst. In rub-out-Tests findet man dies deutlich in der geringen Abweichung des unter Schereinwirkung bearbeiteten Teils des Farbfilms im Vergleich mit dem nicht bearbeiteten.

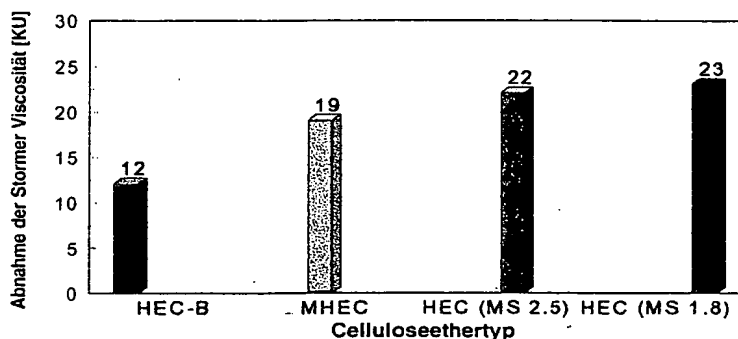


Abb. 3.2-12. Viskositätsverlust von Polymerlösungen nach Kontamination mit 10 ppm Cellulase als Funktion des Substituententyps des Celluloseethers

Dies ist ein wichtiger Vorteil der Hydroxyethylcellulose. Methylcellulosederivate und auch Ethylhydroxyethylcellulose weisen häufig eine bestimmte Interaktion mit Farbpigmenten auf, so daß es zu einer bestimmten Flockulation des Pigmentes kommt, was bei der Einwirkung von Scherkräften verstärkt wird.

Der anionogene Charakter von Carboxymethylcellulose macht das Produkt weniger widerstandsfähig gegen Wettereinflüsse. Diese Cellulose besitzt auch eine beträchtlich geringere Scheuerfestigkeit als nichtionogene Celluloseether.

Zusammenfassend könnten wir sagen, daß es keinen Celluloseether gibt, der in allen Punkten die besten Ergebnisse aufweist. Man kann aber Abbildung 3.2-12 entnehmen, daß HEC die positivsten Punkte verbucht, was sich in der großen Popularität dieses Produktes in Europa und Amerika und seiner Universalität in der Anwendung widerspiegelt. Trotzdem kann dies örtlich stark unterschiedlich sein. In Deutschland beispielsweise wird viel Methylcellulose verbraucht, was historisch aufgrund der dortigen Ansiedlung von Methylcellulose-Herstellern zu erklären ist.

Einfluß des Molekulargewichtes

Neben der Wahl des Substituenten hat auch das Molekulargewicht des Celluloseethers Einfluß auf die Farbeigenschaften. Der Einfluß des Molekulargewichtes ist in Abbildung 3.2-13 zusammengefaßt.

	Bester Viskositätstyp
Verdickungseffizienz	100 000
Widerstand gegen Spritzer	6 000
Fließen	100 000
Ablaufwiderstand	6 000 und 100 000
Deckkraft	6 000
Verarbeitungszeit (Topfzeit)	6 000
Verstreichbarkeit	100 000
Scheuerfestigkeit	100 000
Vorkommen von Pigment-Flockulation	6 000

Abb. 3.2-13. Einfluß des Molekulargewichtes von Celluloseethern auf die Farbeigenschaft

Zur Vereinfachung der Erläuterung werden zwei Viskositätstypen verglichen, nämlich ein Produkt mit einer 2%igen Brookfield-Viskosität (20 rpm) von 6000 mPas und ein Produkt mit einer Viskosität von 100 000 mPas. Für Hydroxyethylcellulose mit einem MS von 2,5 bedeutet dies einen Vergleich mit einem Molekulargewicht von 650 000 (6000-Typ) mit einem Molekulargewicht von 1 100 000 (100 000-Typ). Es liegt auf der Hand, daß ein höheres Molekulargewicht des Celluloseethers zu einer besseren verdickenden Wirkung führt. Ein höheres Molekulargewicht führt zwar zu einer erhöhten Spritzneigung bei Anwendung mit der Rolle, aber das Flie-

ßen der Farbe rimentell ist Auftragung b bei einem ho konstanten Vi scher (mehr S eine viel schn

Von solcher widerstand er gende Schich Unterschied n

Die Verarbe wicht besser sein. Die Far durch teilwei wird durch di weiß verstärk

Eine Wasse geres Moleku als längere Ke wichtet daher gibt, das für a erzielt. Für ei lares Material Topfzeit verbe

3.2.1.4 Asso

Die traditione brauchbaren l Verbesserung. bei der Entw Die Deckkraft steht. Dies ist Anwendung d lich. Um Kost wünschenswe müßte dann u einem sehr ge kung ist in di teuer wird unc gen, was die V der Bedarf an Generell wird zu der Einfüh

ßen der Farbe ist besser. Im allgemeinen erwartet man dies gerade nicht, aber experimentell ist einfach festzustellen, daß die Wiederherstellung der Struktur nach Auftragung bei einem niedrigmolekularen Produkt viel schneller vor sich geht als bei einem hochmolekularen Material. Man muß daher einen Vergleich bei einer konstanten Viskosität der Farbe durchführen. Längere Moleküle sind zwar elastischer (mehr Spritzer), aber kürzere Moleküle ergeben nach Streckung des Moleküls eine viel schnellere Rückkehr in den energetisch bevorzugten „Knäuel“-Zustand.

Von solchen niedermolekularen Produkten kann man auch einen besseren Ablaufwiderstand erwarten. In der Praxis verhält sich dies auch so, aber da die aufzutragende Schichtstärke 400 µm im allgemeinen nicht überschreiten soll, fällt dieser Unterschied nicht auf.

Die Verarbeitungszeit oder Topfzeit der Farbe ist für ein geringeres Molekulargewicht besser und scheint eine Funktion der Polymer-Molekül-Konzentration zu sein. Die Farbentwicklung von Pigmenten kann bei höhermolekularem Material durch teilweise Flockulation der Farbpigmente negativ beeinflusst werden. Dies wird durch die Wahl einer schwachen Stabilisierung dieser Pigmente und des Titanweiß verstärkt.

Eine Wasserempfindlichkeit der Farbe wird verstärkt, wenn man sich für ein geringeres Molekulargewicht entscheidet. Kürzere Polymerketten gehen eher in Lösung als längere Ketten, und die Scheuerfestigkeit nimmt bei Zunahme des Molekulargewichtes daher auch zu. Es dürfte klar sein, daß es allerdings kein Molekulargewicht gibt, das für alle Eigenschaften und Erfordernisse für die Farbe das beste Ergebnis erzielt. Für eine Verbesserung der Farbqualität geht man aber auf geringer molekulares Material über, da dies den Widerstand gegen Spritzer, die Deckkraft und die Topfzeit verbessert.

3.2.1.4 Assoziative Celluloseether

Die traditionellen Celluloseether statten Latexfarben mit einer großen Vielfalt von brauchbaren Eigenschaften aus, aber wie so oft gibt es noch Möglichkeiten zur Verbesserung. Die Farbindustrie hat die Anforderungen an die Rheologie der Farben bei der Entwicklung qualitativ besserer Farben verschärft^{[3-18], [3-19], [3-24], [3-25]}. Die Deckkraft muß verbessert werden, so daß ein „one coat hiding“-Produkt entsteht. Dies ist durch Anpassung der Titanweiß-Konzentration und durch optimale Anwendung der Füllstoffkombinationen und der Teilchengröße-Verteilungen möglich. Um Kosten zu sparen ist die Verbesserung der Anwendungsviskosität auch ein wünschenswertes Instrument, um dieses Ziel zu erreichen. Die ICI-Viskosität müßte dann ungefähr bei 200 mPas liegen. Dies war nur bei Celluloseethern mit einem sehr geringen Molekulargewicht (300 000) möglich. Die verdickende Wirkung ist in diesem Fall beschränkt, da bei einer hohen Dosierung die Lösung zu teuer wird und darüber hinaus zu viele hydrophile Komponenten in die Farbe gelangen, was die Wasserempfindlichkeit verstärkt. Anfang der achtziger Jahre entstand der Bedarf an spritzarmen Farben und einer Verbesserung der Fließeigenschaften. Generell wird ein geringeres pseudoplastischen Fließverhalten bevorzugt. Dies hat zu der Einführung von Systemverdickungsmitteln wie assoziativen Acrylatverdick-

ulosederivate
nteraktion mit
des Pigmentes

odukt weniger
eine beträcht-

er gibt, der in
ildung 3.2-12
er großen Po-
ersalität in der
chiedlich sein.
ht, was histo-
llern zu erklä-

des Cellulosee-
gewichtes ist in

skositätstyp

100 000
6 000
100 000
100 000
6 000
6 000
100 000
100 000
6 000

Farbeigenschaft

erglichen, näm-
von 6000 mPas
cyethylcellulose
olekulargewicht
) (100 000-Typ).
lluloseethers zu
argewicht führt
e, aber das Flie-

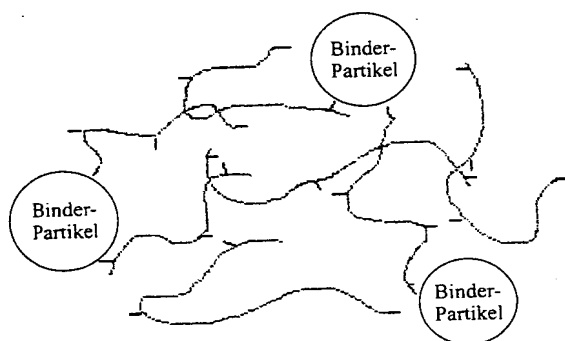


Abb. 3.2-14. Verdickungsmechanismus eines assoziativen Celluloseethers

kungsmitteln und Polyurethanverdickungsmitteln geführt. Als Reaktion hierauf hat man ein Systemverdickungsmittel auf Cellulosebasis entwickelt. Der Wirkungsmechanismus eines solchen Produktes ergibt sich aus Abbildung 3.2-14.

Das Basispolymer ist Hydroxyethylcellulose oder Ethylhydroxyethylcellulose. Das Molekulargewicht des Basispolymers liegt beträchtlich unter dem des Wasserphasenverdickungsmittels, nämlich bei circa 300 000 Dalton. Darüber hinaus ist das Polymer mit hydrophoben Alkyl- oder Alkylarylgruppen modifiziert. Die Konzentration dieser hydrophoben Gruppen liegt unterhalb 1 Gew.%, so daß die Hydrophobie des Produktes selbst sich nicht substantiell ändert. Die hydrophoben Gruppen sind aber in der Lage, eine Interaktion mit Bindemittelteilchen einzugehen und so einen Beitrag zur Viskosität zu leisten.

Dieser Verdickungsmechanismus resultiert in einem geringeren Newton'schen Fließverhalten, wie in Abbildung 3.2-15 wiedergegeben. Die Viskosität ist von der Schergeschwindigkeit abhängig: bei geringer Schergeschwindigkeit ergibt sich eine niedrige und bei hoher Schergeschwindigkeit eine höhere Viskosität. Dies ergibt also die gewünschte Verbesserung bezüglich Fließverhalten, Spritzwiderstand und Deckkraft.

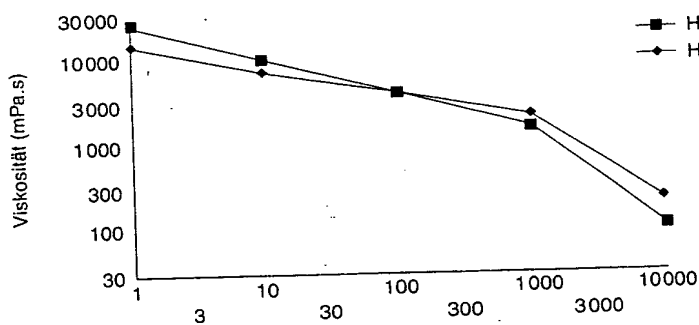


Abb. 3.2-15. Rheologische Kurve für eine Farbe verdickt mit traditionellem Celluloseether (HEC) und assoziativem Celluloseether (HMHEC)

Die assoziativen
men^{[3-26], [3-27]}

Das bedeutet
mensetzung au-
kungsmitteln v
stemverdickend
gibt drei Haupt

- das Bindemittel
- Pigmente und
- oberflächenaktive

Die verdickende
dem Bindemittel
kann die Interaktion
tion mit oberflächen-
ein überstabilisiert
Kapitels auch
verdickende Wirkung
gen von Unter-
Interaktion auf
wird durch:

- Verkleinerung
- Verringerung
- Wahl von Emulgatoren
- Verringerung
- Steigerung

Zusammenfassung
seethers und d
und Vergrößerung
her sehen wir:
latdispersionen
acetat-Copolymer
Homopolymer

Der Vorteil
in einer breiten
als einfache V
ten der traditionellen
Verlauf, Deckkraft

Die assoziativen Celluloseether verdicken die Farbe aufgrund von zwei Mechanismen^{[3-26], [3-27]}: Wasserphasenverdickung und Systemverdickung.

Das bedeutet, daß diese Produkte eine bestimmte Abhängigkeit von der Farbzusammensetzung aufweisen. Diese Erscheinung ist nicht so stark wie bei Systemverdickungsmitteln wie Polyurethanen, aber es ist doch wichtig zu wissen, wie der systemverdickende Bestandteil von der Farbzusammensetzung abhängt^{[3-28]–[3-30]}. Es gibt drei Hauptbestandteile, mit denen eine Interaktion eingegangen werden kann:

- das Bindemittel
- Pigmente und Füllstoffe
- oberflächenaktive Bestandteile

Die verdickende Wirkung des assoziativen Celluloseethers hängt am stärksten von dem Bindemittel ab. Bei ausreichendem Vorhandensein von Dispergierungsmitteln kann die Interaktion mit Titanweiß und Füllstoffen beschränkt werden. Die Interaktion mit oberflächenaktiven Stoffen spielt erst eine Rolle in Situationen, in denen ein überstabilisiertes Bindemittel benutzt wird. Daher reicht es im Rahmen dieses Kapitels auch aus, nur auf den Einfluß der Bindemittelzusammensetzung auf die verdickende Wirkung des assoziativen Celluloseethers einzugehen. Untersuchungen von Unternehmen und Forschungseinrichtungen haben nachgewiesen, daß die Interaktion auf hydrophoben Kräften beruht und die verdickende Wirkung verstärkt wird durch:

- Verkleinerung der Teilchengröße des Bindemittels
- Verringerung der Menge der oberflächenaktiven Stoffe, also weniger Stabilisatoren/Emulgatoren
- Wahl von Emulgatoren mit kürzeren Ethylenoxidketten
- Verringerung der Menge an Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Comonomeren
- Steigerung der Hydrophobie der Polymerteilchen des Latex

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Interaktion des assoziativen Celluloseethers und des Bindemittels durch Steigerung der Hydrophobie des Bindemittels und Vergrößerung der freien Oberfläche der Bindemittelteilchen verstärkt wird. Daher sehen wir auch die stärkste Verdickung bei Acrylatdispersionen und Styrolacrylatdispersionen. Es tritt eine ausreichende Interaktion mit Vinylacrylaten und Vinylacetat-Copolymeren auf. Eine nur geringe Interaktion findet man für Vinylacetat-Homopolymere.

Der Vorteil dieser assoziativen Celluloseether ist die Tatsache, daß diese Produkte in einer breiten Skala von Farbsystemen von Halbglanz- bis matten Deckenfarben als einfache Verdickungsmittel funktionieren können. Sie behalten die Eigenschaften der traditionellen Verdickungsmittel und ergeben darüber hinaus verbesserten Verlauf, Deckkraft und Widerstand gegen Spritzen.

ckungsmecha-
ativen Cellu-

tion hierauf hat
r Wirkungsme-

ylcellulose. Das
des Wasserpha-
hinaus ist das
rt. Die Konzen-
daß die Hydro-
phoben Grup-
einzugehen und

1 Newton'schen
sität ist von der
zeit ergibt sich
kosität. Dies er-
spritzwiderstand

em Celluloseether

3.2.1.5 Kommerzielle Produkte

In Abbildung 3.2-16 sind die wichtigsten Firmen angegeben mit den Produkttypen und den Produktnamen, die an die Farbindustrie geliefert werden. Die traditionellen Celluloseethertypen werden wie folgt abgekürzt:

- Carboxymethylcellulose (CMC)
- Hydroxyethylcellulose (HEC)
- Methylhydroxyethylcellulose (MHEC)
- Methylhydroxypropylcellulose (MHPC)
- Hydroxypropylcellulose (HPC)
- Ethylhydroxyethylcellulose (EHEC)

Die assoziativen Celluloseether werden nur von Hercules und AKZO Nobel produziert und werden wie folgt abgekürzt:

- hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose (HMHEC)
- hydrophob modifizierte Ethylhydroxyethylcellulose (HMEHEC)

Unternehmen	Produktname	Produkttyp
Hercules	Natrosol	HEC
	Culminal	MHEC, MHPC
	Klucel	HPC
	Blanose	CMC
	Natrosol Plus	HMHEC
AKZO Nobel	Bermocol	EHEC, HMEHEC
	AKU-CMC	CMC
Hoechst	Tylose MH	MHEC
	Tylose H	HEC
	Tylose C	CMC
Wolff [Bayer]	Walocel M	MHEC, MHPC
	Walocel C	CMC
	Walocel XM	CMC/MHEC
Dow Chemical	Methocel	MHPC
Union Carbide	Cellosize	HEC
Courtaulds	Celacol	MHPC

Abb. 3.2-16. Kommerzielle Celluloseether für die Farbindustrie

Die Lieferanten verfügen bezüglich ihrer Produkte über ausführliche Dokumentation. Diese Information^{[3-21], [3-31]–[3-36]} ist von Lieferant zu Lieferant unterschiedlich, kann aber sowohl Informationen bezüglich der verschiedenen Typen, Bezeichnungen, chemischen Zusammensetzung und des Viskositätsbereiches der Produkte

als auch Farb-
Lieferanten wi

3.2.1.6 Neue

Im Bereich Ce
nauer betracht
Celluloseether
Hochglanzfart

Flüssige Cellu

Hydroxyethylc
siger Form zur
Das Produkt
tivgehalt von
Dosierens und
prozeß beschl
eingesetzt wer
serbasis beruh
weltfreundlich

Celluloseether

Celluloseether
tionsbereich v
verarbeiteten I
zum Durchbru
Fließverhalten
Spritzbarkeit
kombiniert we
Neue Entwick
Celluloseether
selauftragung)
Veröffentlic
Molekulargew
liegt in der Gr
aus werden Ne
Fließverhalten
mit Pinsel, Ro
Spritztechnike

Die Zusamm
Bindemittel un
spersion der Fa

als auch Farbformulierungsrichtlinien enthalten. Die Dokumentation verschiedener Lieferanten wird in ^[3-37] beschrieben.

3.2.1.6 Neue Entwicklungen

Im Bereich Cellulosederivate für die Farbindustrie sollten zwei Entwicklungen genauer betrachtet werden. Dabei handelt es sich um die Entwicklung von flüssigen Celluloseethern und die Entwicklung von Celluloseethern für Marktsegmente wie Hochglanzfarben, Primer und Top coats für Metall und Holz sowie Beizen.

Flüssige Celluloseether

Hydroxyethylcellulose und die assoziativen Celluloseether stehen jetzt auch in flüssiger Form zur Verfügung.

Das Produkt ist eine wässrige Suspension dieser Celluloseether und hat einen Aktivgehalt von 25%. Die Vorteile eines solchen Produktes sind die Einfachheit des Dosierens und die Pumpbarkeit als Flüssigkeit. Das Produkt kann den Herstellungsprozeß beschleunigen und kann einfach an dessen Ende zur Viskositätskorrektur eingesetzt werden. Die Produkte sind wegen der Tatsache, daß das System auf Wasserbasis beruht und keine Lösemittel und keine Alkylarylethoxylate enthält, umweltfreundlich.

Celluloseether für neue Marktsegmente

Celluloseether werden vor allem in Farben mit einem Pigment-Volumen-Konzentrationsbereich von 30 bis 85% eingesetzt. In Hochglanzfarben und in eher industriell verarbeiteten Farben auf Wasserbasis kamen Celluloseether jedoch nicht wirklich zum Durchbruch. Dies hat mit den Erfordernissen solcher Systeme im Bereich Fließverhalten, Anwendungsviskosität, Wasserempfindlichkeit und Filmglanz sowie Spritzbarkeit zu tun. Celluloseether mußten mit Polyurethanverdickungsmitteln kombiniert werden, um in solchen Systemen zur Anwendung kommen zu können. Neue Entwicklungen ^{[3-26], [3-28]} im Bereich von niedermolekularen, assoziativen Celluloseethern ermöglichen es, um als Verdickungsmittel in Hochglanzfarben (Pinselauftragung) und in spritzbaren Farben für Holz und Metall gut zu funktionieren.

Veröffentlichungen in diesem Bereich sind seit 1992 regelmäßig erschienen. Das Molekulargewicht von solchen niedermolekularen, assoziativen Celluloseethern liegt in der Größenordnung von 50000 Dalton. Über das assoziative Verhalten hinaus werden Netzwerke mit dem Bindemittel gebildet, und es kommt ein viskoseres Fließverhalten zustande, was in einem guten Verlaufen der Farben nach Auftragen mit Pinsel, Rolle oder Spritze resultiert. Diese Materialien sind mit verschiedenen Spritztechniken zu verarbeiten wie Air, Airless und HVLP.

Die Zusammensetzung dieser Materialien ist so gestaltet, daß eine Flockulation von Bindemittel und Pigmenten beschränkt wird und sich dadurch eine optimale Dispersion der Farbbestandteile ergibt. All das kommt dem Filmglanz und der Wasser-

Produkttypen
traditionellen

Nobel produ-

Produkttyp

EC
HEC, MHPC
PC
MC
MHEC
HEC, HMEHEC
MC

IHEC
EC
MC
IHEC, MHPC
MC
MC/MHEC
IHPC

EC

IHPC

che Dokumenta-
tion unterschied-
Typen, Bezeich-
nung der Produkte

beständigkeit der Farbe zugute. Auf die verfügbare Literatur bezüglich solcher Produkte wird am Ende von Kapitel 3 verwiesen.

3.2.1.7 Toxikologie und Entsorgung

Celluloseether stellen kein ökologisches Langzeitproblem dar. Das Material ist langsam biologisch abbaubar. Kleine Abfallmengen können über das normale Effluentsystem abgeleitet werden, während große Mengen zu einer zentralen Mülldeponie gebracht werden müssen. Der biologische Sauerstoffverbrauch liegt bei maximal 20 mg pro g Polymer.

Celluloseether für die Farbindustrie sind nicht als direkte Nahrungszusätze akzeptiert, da die Reinheit dieser Produkte unterhalb des dafür erforderlichen Standards liegt.

Von einer Celluloseether-Exposition sind keine Gefahren bekannt. Dennoch werden in Sicherheitsdatenblättern Anweisungen für Erste-Hilfe-Aktivitäten nach Kontakt mit solchen Produkten erteilt.

Bei Augenkontakt wird empfohlen, mit Wasser zu spülen. Nach Kontakt mit der Haut kann mit Seife und Wasser gewaschen werden. Nach oraler Zufuhr wird empfohlen, große Mengen von Wasser zu trinken und den Mund mit Wasser zu spülen. Bei Inhalation des Pulvers wird empfohlen, frische Luft einzuatmen und einen Arzt aufzusuchen.

Brand- und Explosionsgefahr ist nur vorhanden, wenn Pulver fein in der Luft verteilt ist und eine Zündung hinzukommt. Bei einer Lagerung ist daher eine gute Belüftung Voraussetzung. Bei einem Brand können Wasser, Schaum, Kohlendioxid, Sand und Löschpulver benutzt werden. Wenn das Pulver auf einem nassen Boden verteilt ist, kommt es zu Glätte, was verhindert werden muß.

Als persönliche Schutzmittel werden Handschuhe (Hautschutz), Staubbrille (Augenschutz) und Mund- und Nasenfilter bei der Verarbeitung pulverförmiger Produkte empfohlen. Die Materialien sind im allgemeinen geruchs- und geschmackslos und weisen einen neutralen pH in Lösung (pH 5.5–8.5) auf. Celluloseether haben einen minimalen Explosionsgrenzwert von 156 g/m³ und eine Selbstentzündungstemperatur von ca. 370 °C. Darüber hinaus ist das Material stabil. Der LD₅₀-Wert für Ratten liegt bei mehr als 5 g Produkt pro kg Körpergewicht. Bei Augenreizungstests an Kaninchen nach einer Celluloseether-Exposition weisen diese eine leichte Linsenreizung auf.

3.2.2 PUR

Johan

3.2.2.1 Einfü

Polyurethan- oder den wichtigsten wässriger Lacke

Die ersten PU-schen gehören als Assoziativ wässrige Farb- u

Im Vergleich diese Verdickung und verhindern wegen der verb

Inzwischen 1 wässrigen Systeme lacken wegen i farben wegen il

Die Rheologie Cellulose-Verdi zu konventionelle Fließverhalten

Die Viskositä Abhängigkeit d

Abb. 3.2-17. Typ Rheogramm eine sionsfarbe im Ve einer Alkydharzf

3.2.2 PUR-Verdicker

Johan Bieleman

3.2.2.1 Einführung

Polyurethan- oder PUR-Verdicker zählen auf dem Gebiet rheologischer Additive zu den wichtigsten Entwicklungen. Mit diesen Verdickern läßt sich die Rheologie wäßriger Lacke erheblich verbessern.

Die ersten PUR-Verdicker wurden schon in den siebziger Jahren vorgestellt. Inzwischen gehören diese Verdicker, die aufgrund des Verdickungsmechanismus auch als Assoziativverdicker bezeichnet werden, zu den bedeutendsten Verdickern für wäßrige Farb- und Lacksysteme.

Im Vergleich zu den traditionellen Cellulose- und Acrylatverdickern verleihen diese Verdickungsmittel dem System verbesserte Fließ- und Verlaufseigenschaften und verhindern das Spritzen beim Rollen. Ursprünglich wurden diese Verdicker wegen der verbesserten Verlaufseigenschaften besonders für Dispersionslacke empfohlen.

Inzwischen haben die Polyurethan-Verdicker bewiesen, daß sie auch in anderen wäßrigen Systemen gute Ergebnisse erzielen. Beispielsweise sind sie in Industrielacken wegen ihrer relativen Hydrophobie oder in hochpigmentierten Dispersionsfarben wegen ihrer geringen Neigung zum Spritzen beim Rollauftrag von Vorteil.

Die Rheologie konventionell formulierter Dispersionsfarben wird mit Hilfe von Cellulose-Verdickungsmitteln eingestellt. Derartige Lackfarben zeigen im Vergleich zu konventionellen Alkydharz-Beschichtungsmitteln ein deutlich unterschiedliches Fließverhalten (Abb. 3.2-17).

Die Viskositätskurve (Rheogramm) der Dispersionsfarbe zeigt eine nichtlineare Abhängigkeit der Viskosität von der Scherspannung. Eine Erhöhung der Scherspan-

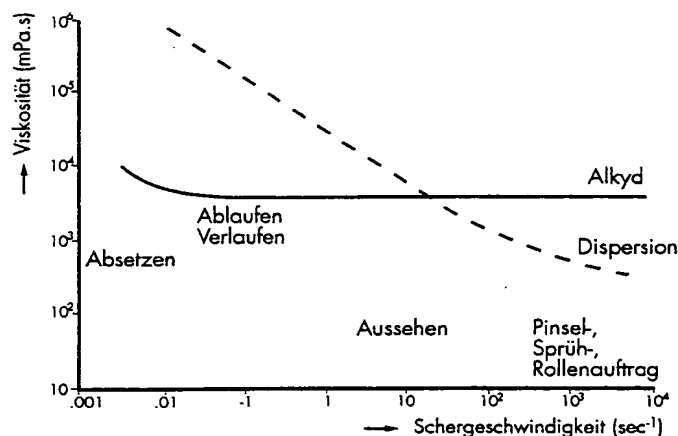


Abb. 3.2-17. Typisches Rheogramm einer Dispersionsfarbe im Vergleich zu einer Alkydharzfarbe

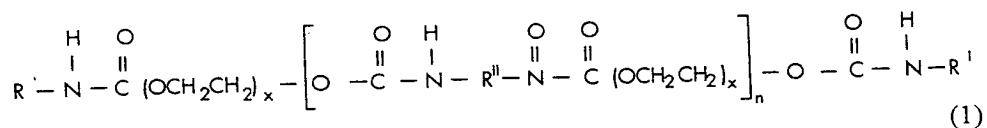
nung führt zu einer abnehmenden Viskosität (strukturviskos). Im Falle des Alkydharzlackes zeigt sich eine wesentlich geringere Abnahme der Viskosität, d.h. die Strukturviskosität des Lackes ist weniger ausgeprägt, ein nahezu Newton'sches Fließverhalten.

Diese Abweichung in der Rheologie sind die Ursache für technisch relevante Unterschiede zwischen Dispersionsfarben und Alkydharzfarben wie Verstreichbarkeit, Verlauf- und Ablaufverhalten. Durch die höhere Strukturviskosität und wegen der hohen Viskosität im niedrigen Scherbereich ist der Verlauf der Dispersionsfarben schlechter, das Ablaufverhalten aber besser (s. Abschn. 3.1.4). Der Streichwiderstand ist geringer, bedingt durch die niedrige Viskosität im hohen Scherbereich (s. Abschn. 3.0.2).

3.2.2.2 Chemischer Aufbau und Lieferform

PUR-Verdickungsmittel bestehen üblicherweise aus nichtionischen hydrophoben Polymeren, die entweder in flüssiger Form, z.B. als 50%ige Lösung in Wasser oder in organischen Lösemitteln, oder in Pulverform verfügbar sind. Diese synthetischen Verdicker basieren auf wasserlöslichem Polyurethan mit einem relativ niedrigen Molekulargewicht (ca. 10000 bis 50000).

Die PUR-Polymeren entstehen durch Reaktion von Diisocyanaten mit Diolen und hydrophoben Blockierungskomponenten. Die nachstehende chemische Struktur ist ein typisches Beispiel:



wobei R und R' jeweils eine hydrophobe, aliphatische oder aromatische Gruppe darstellen.

Im Molekül kann somit zwischen den folgenden drei Segmenten („Bausteingruppen“) unterschieden werden:

- hydrophobe Endsegmente
- mehrere hydrophile Segmente
- Urethangruppen

Mögliche hydrophobe Segmente sind beispielsweise Oleyl, Stearyl, Dodecylphenyl und Nonylphenyl. Die Zusammensetzung des hydrophoben Segments ist von großer Bedeutung für die viskositätserhöhenden Eigenschaften, besonders das Adsorptionsverhalten (Kapitel 4)^[3-38].

Viele Molekülstrukturen sind möglich, in der Praxis haben sich besonders PUR-Verdicker mit linearen und kammförmigen Polymerstrukturen durchgesetzt.

Der entscheidende Faktor für die viskositätssteigernde Wirkung besteht darin, daß jedes Molekül zumindest zwei hydrophobe Endsegmente enthält. Bei den vorliegenden hydrophilen Segmenten R'' handelt es sich um Polyether oder Polyester. Beispiele sind Polyester der Maleinsäure und Ethylenglykol sowie Polyether, wie

beispielsweise cyanate sind

Die Produkte Grundkomponenten s

PUR-Verd

Lösemittel o

freie Emulsi

oder als Vor

nachträglich

3.2.2.3 Wi

Das Vorhand auf eine bes die Bildung tion statt. Im Verdickungs

Dadurch ei und die Visko

Die hydropho persionsteilc an der Oberf

beispielsweise Polyethylenglykol oder Polyethylenglykolderivate. Mögliche Diisocyanate sind z.B. IPDI, TDI und HMDI.

Die Produkteigenschaften dieser PUR-Verdicker ergeben sich nicht nur aus diesen Grundkomponenten; auch das Verhältnis zwischen hydrophoben und hydrophilen Segmenten spielt dabei eine Rolle.

PUR-Verdicker sind in zwei Formen verfügbar: als Lösung in Wasser/organischem Lösemittel oder als Pulver. Die Pulverqualität ermöglicht es, vollständig lösemittelfreie Emulsionsfarben zu formulieren. Das Pulver wird als 3%ige wässrige Lösung oder als Vormischung in Wasser/Glykol dem Ansatz zugegeben, wobei das Pulver nachträglich oder in einer Produktionsphase in die Farbe eindispersiert wird.

3.2.2.3 Wirkungsmechanismus

Das Vorhandensein hydrophober und hydrophiler Gruppen im selben Molekül weist auf eine bestimmte Oberflächenaktivität hin. Bei einer Lösung in Wasser findet die Bildung von Micellen tatsächlich oberhalb einer charakteristischen Konzentration statt. Im Gegensatz zu monomeren Tensiden kann dasselbe Molekül des PUR-Verdickungsmittels in mehr als einer Micelle vorhanden sein^[3-39].

Dadurch ergeben sich Strukturen, die die Mobilität der Wassermoleküle verringern und die Viskosität erhöhen (Abb. 3.2-18).

Die hydrophoben Segmente im Molekül können an der Oberfläche von Polymerdispersionsteilchen und gegebenenfalls – abhängig von der Oberflächenstruktur – auch an der Oberfläche von Feststoffteilchen wie Pigmente und Füllstoffe adsorbieren.

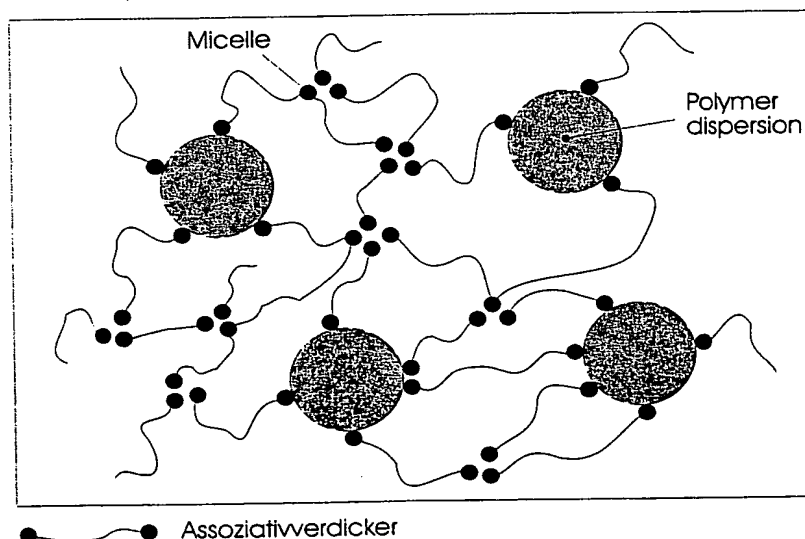


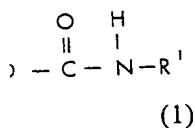
Abb. 3.2-18. Wirkungsmodell Assoziativverdicker

le des Alkyd-
sität, d.h. die
Newton'sches

levante Unter-
chbarkeit, Ver-
gen der hohen
den schlechter,
stand ist gerin-
schn. 3.0.2).

hydrophoben
in Wasser oder
e synthetischen
relativ niedrigen

mit Diolen und
che Struktur ist



atische Gruppe
(„Bausteingrup-

l, Dodecylphenyl
ents ist von gro-
ders das Adsorp-

besonders PUR-
chgesetzt.
besteht darin, daß
Bei den vorlie-
er oder Polyester.
ie Polyether, wie

Die Absorption bzw. Assoziation der hydrophoben Gruppen an den Oberflächen der Dispersionsteilchen hat für die Viskositätserhöhung während des Einsatzes in Dispersionssystemen eine größere Bedeutung.

Da jedes PUR-Molekül zumindest zwei hydrophobe Segmente enthält, ist es möglich, daß zwei Polymeremulsionsteilchen über das PUR-Molekül eine gegenseitige Bindung eingehen und damit ein dreidimensionales „Skelett“ oder Netzwerk bilden. Dieses Netzwerk bewirkt eine Immobilisierung der Bestandteile im Lack und führt somit zu einer Viskositätserhöhung.

Die Bindung des Polymerteilchens an die Micellen der PUR-Moleküle erfolgt in gleicher Weise.

Das Ausmaß der Assoziation mit dem Polymerteilchen hängt von den Eigenschaften der hydrophoben Gruppe und von den Polymeremulsionsteilchen ab.

Somit werden feinere Dispersionen (größere Gesamtoberfläche) mit einem PUR-Verdicker stärker verdickt als gröbere Dispersionen^[3-40]. Die zwischen dem PUR-Verdicker und den Dispersionsteilchen aufgebaute Struktur ist im wesentlichen gegenüber mechanischen Einwirkungen beständig, so daß sich ein praktisch Newton'sches Fließverhalten ergibt. Die mit einem PUR-Verdickungsmittel erzielte Viskositätserhöhung ist die Summe der durch folgende Punkte erreichten Verdickungseffekte:

- 1) Erhöhung der Viskosität des Wassers durch Auflösung des PUR-Polymeren.
- 2) Micellbildung und/oder Bildung von PUR-Micellen.
- 3) Assoziationen mit Polymerdispersionsteilchen.

Es wurde empirisch festgestellt, daß bei einer Verwendung in Emulsionsfarben und Beschichtungsmitteln der Effekt der Viskositätserhöhung in folgender Reihe abnimmt^[3-39]:

Größenordnung $3 \gg 2 \gg 1$

Aufgrund der Bildung von Assoziationen mit Dispersionsteilchen werden PUR-Verdicker auch als assoziative Verdickungsmittel bezeichnet. Manchmal wird auch die Bezeichnung „PU-Verdicker“ verwendet (US-Literatur).

3.2.2.4 Eigenschaften der PUR-Verdicker

Generelle Eigenschaften

Die Polyurethan- oder PUR-Verdickungsmittel zählen auf dem Gebiet der Additive für wasserverdünnbare Beschichtungsmittel zu den wichtigsten Entwicklungen.

Die Eigenschaften dieser PUR-Verdickungsmittel (im Vergleich zu Cellulose-Verdickungsmitteln) sind nachstehend zusammengefaßt:

Stärken:

Verlauf
Alkydähnliche Rheologie
Deckkraft
Hydrophobe Eigenschaften

Geringe Sprü-
Biostabilität

Schwächen:
Ablaufverhal-
Verträglichke

Die verdick-
spersionsteilc
phoben Segm

Verdickung i

Für die Abhä-
bzw. im höhe-
den:

„Medium-she-
Diese zeigen
bis 1000 s^{-1})

Newton'sches

Unter höhe-
gebaut und d
tionsprozesse
[3-38]. Ebenfal

– Deflockulat
rung führen k

In welchem
gen stattfinde
zum Polymert

„High-Shear“

Diese ebenfal-
serte Scherbes-
und -lacke for
ste Leistung in
Diese Verdick
üblichen Poly

Die verdickte
ist gering, so
die Viskosität
Einstellung de
pen kombinier

Geringe Sprühnebelbildung
Biostabilität

Schwächen:

Ablaufverhalten

Verträglichkeit mit glykolhaltigen Abtönpasten

Die verdickende Wirkung wird stark von Assoziationen dieser Verdicker mit Dispersionsteilchen im System beeinflusst. Dazu ist die Zusammensetzung des hydrophoben Segmentes von großer Bedeutung.

Verdickung im mittleren und im höheren Schergebiet

Für die Abhängigkeit der verdickenden Wirkung der PUR-Verdicker im mittleren bzw. im höheren Scherbereich kann folgende Differenzierung durchgeführt werden:

„Medium-shear“ PUR-Verdicker

Diese zeigen eine starke Viskositätserhöhung im mittleren Scherbereich (10 bis 1000 s^{-1}) und die hiermit verdickten Systeme weisen in diesem Bereich ein fast Newton'sches Fließverhalten und eine hohe Scherstabilität auf.

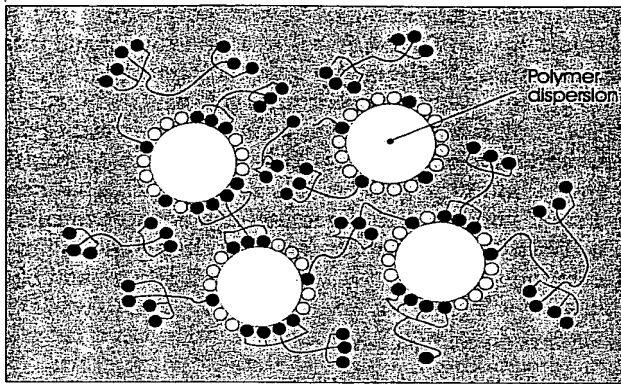
Unter höheren Scheransprüchen wird die Netzwerkstruktur in geringem Maße abgebaut und das Fließverhalten ist strukturviskos. Diesem Abbau liegen Desorptionsprozesse zwischen dem PUR-Verdicker und dem Polymerteilchen zu Grunde [3-38]. Ebenfalls gibt es Hinweise, daß – besonders in hochpigmentierten Systemen – Deflockulationsprozesse unter den Scherbedingungen zu einer Viskositätsreduzierung führen können.

In welchem Maße diese Viskositätsabbauprozesse unter hohen Scherbeanspruchungen stattfinden, ist abhängig von der Bindungsstärke der PUR-Verdicker-Moleküle zum Polymerteilchen.

„High-Shear“ PUR-Verdicker

Diese ebenfalls als Assoziativverdicker zu bezeichnenden Verdicker weisen verbesserte Scherbeständigkeit auf, so daß mit ihrer Hilfe scherstabile Dispersionsfarben und -lacke formuliert werden können. High-Shear PUR-Verdicker zeigen ihre höchste Leistung im höheren Scherbereich, ab einer Scherspannung von etwa 1000 s^{-1} . Diese Verdicker enthalten multifunktionelle hydrophobe Segmente, die fest auf den üblichen Polymerteilchen adsorbiert werden (Abb. 3.2-19).

Die verdickende Wirkung im Bereich mittlerer und niedriger Schergeschwindigkeit ist gering, so daß eine zusätzliche Beigabe dieser Verdicker möglich ist, ohne daß die Viskosität im mittleren Scherbereich zu stark beeinflusst wird. Zur optimalen Einstellung des rheologischen Verhaltens können PUR-Verdicker der beiden Gruppen kombiniert werden.



Assoziativverdicker

Abb. 3.2-19. Wirkungsmodell High-Shear PUR-Verdicker

3.2.2.5 Anwendungen

Polyurethan-Verdicker ermöglichen die Formulierung wasserverdünnbarer Lacke, deren rheologische Eigenschaften praktisch identisch sind mit den Lacken auf Basis organischer Lösemittel. Die zwischen dem PUR-Verdicker und den Dispersionspartikeln aufgebaute Struktur ist gegenüber mechanischen Einwirkungen im wesentlichen beständig, so daß sich ein praktisch Newton'sches Fließverhalten ergibt (Abb. 3.2-20). Als Folge hiervon werden das Verlaufverhalten, die Schichtdicke und der Streichwiderstand des Lackes optimiert.

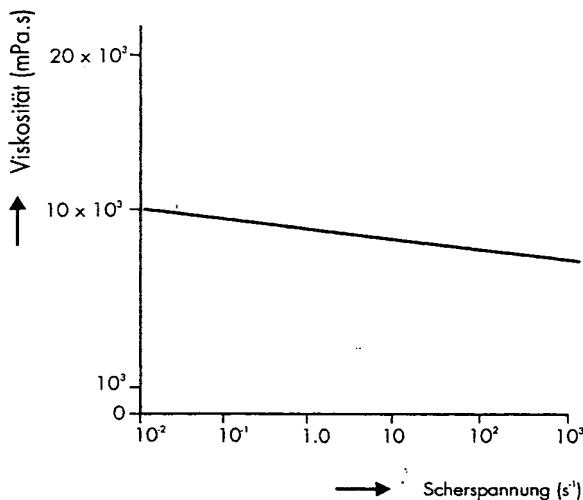


Abb. 3.2-20. Fließkurve einer Dispersionsfarbe mit PUR-Verdicker

Die hohe Viskosität im Vergleich zu PUR-Verdickern beruht auf der geringen Dispersionsfähigkeit im allgemeinen.

Die optimale Dispersionsfähigkeit ist die höchste und maximale.

Um die Rheologie der Viskosität zu einem Maximum zu bringen.

Die Viskosität des guten Verlaufes wird die Viskosität des Polyethylenglykols, diese Tensidepartikel verhalten sich.

3.2.2.6 Lacke

Viele Komponenten, beeinflussen die Verdickung, die Micellbildung, die sich auf die Art der Micellbildung, die die Micellbildung beeinflusst.

Folgende Eigenschaften:

- Tenside, die die Viskosität des PUR-Verdickers erhöhen, die die Viskosität erhöhen.
- Wasserlösliche Ether usw. b. Grenzfläche verringern, die Viskosität nehmen ab.
- Dispergierhilfsmittel werden üblich.

Die hohe Viskosität im Bereich einer hohen Scherspannung führt beispielsweise im Vergleich zu Cellulose-Verdickern zu einem besseren Streichwiderstand.

PUR-Verdicker verhindern eine Sprühnebelbildung beim Rollenauftrag. Dies beruht auf dem relativ niedrigen Molekulargewicht des PUR-Moleküls. Gerade wegen ihrer geringen Neigung zur Sprühnebelbildung werden PUR-Verdicker in Dispersionsfarben mit einem mittleren bis hohen Pigmentgehalt eingesetzt und hier im allgemeinen mit Cellulose-Verdickern kombiniert.

Die optimalen viskositätserhöhenden Eigenschaften werden erst nach erfolgter Assoziation mit den Dispersionsteilchen erzielt. Abhängig von der Assoziationsmöglichkeit ist daher eine bestimmte Reifezeit erforderlich, die zwischen zwei Stunden und maximal zwei Tagen liegen kann.

Um die Rheologie einzustellen, ist es empfehlenswert, zunächst eine Einstellung der Viskosität im hohen Scherbereich vorzunehmen. Diese Viskosität ist bis zu einem maximalen charakteristischen Systemwert direkt proportional zur Konzentration.

Die Viskosität im mittleren und unteren Scherbereich kann zu hoch sein, um einen guten Verlauf sicherzustellen. Durch die Zugabe von Glykolen oder Glykolethern wird die Viskosität in diesen Bereichen verringert. Der gleiche Effekt läßt sich mit Polyethylenglykol-Additiven oder Tensiden erzielen. Es wird angenommen, daß diese Tenside die Bildung schwächerer Assoziationsbindungen mit den Emulsionsteilchen verhindern.

3.2.2.6 Lackformulierung

Viele Komponenten, die üblicherweise bei der Lackformulierung eingesetzt werden, beeinflussen die Wirkung von PUR-Verdickungsmitteln. Aus dem beschriebenen Verdickungsmodell, das hauptsächlich eine Kombination aus Assoziation und Micellbildung umfaßt, geht klar hervor, daß insbesondere die Komponenten, die sich auf die Assoziation zwischen PUR-Verdicker und Polymerteilchen sowie auf die Micellbildung auswirken, auch die mit Hilfe des PUR-Verdickers erzielte Verdickung beeinflussen.

Folgende Einflüsse lassen sich festhalten:

- Tenside, die zur Stabilisierung der Polymerteilchen eingesetzt werden. Diese Tenside stehen hinsichtlich der Assoziationsprozesse in direktem Wettbewerb zum PUR-Verdicker. Es ist ebenfalls möglich, daß die PUR-Verdicker über die Tensidmoleküle direkt an den Polymerteilchen adsorbiert werden.
- Wasserlösliche organische Lösemittel wie beispielsweise Ethylenglykol, Glykolether usw. beeinträchtigen die Micellbildung, weil sich die Unterschiede in der Grenzflächenspannung zwischen der Micelle und der kontinuierlichen Phase verringern, d. h. die Zahl der Micellen und damit ihr Anteil an der Skelettbildung nehmen ab.
- Dispergierhilfsmittel, wie beispielsweise niedrigmolekulare Polyacrylsalze, werden üblicherweise zur Dispergierung und Stabilisierung der Pigmente in was-

Wirkungsmodell
PUR-Verdicker

unbarer Lacke,
Lacke auf Ba-
n Dispersions-
gen im wesent-
erhalten ergibt
e Schichtdicke

serverdünnbaren Lacken und Beschichtungsmitteln eingesetzt. Nach der DLVO-Theorie erhöhen die Polyelektrolyte die Anzahl der Moleküle in einer Micelle. Dies bedeutet, daß weniger reine Verdickermoleküle zur Überbrückung der Micellen oder der Polymerteilchen zur Verfügung stehen. Als Folge davon nimmt die Festigkeit des Skeletts ab.

- Wasserunlösliche Komponenten, wie beispielsweise Filmbildendehilfsmittel, Antischaummittel, haben im allgemeinen eine viskositätserhöhende Wirkung. Da solche Produkte in den Micellen aufgelöst werden, nimmt das Volumen der Micelle zu und damit zwischen einer Micelle und einem Polymerteilchen ab. Daher können mehrere Moleküle, einschließlich der niedrigmolekularen PUR-Verdicker, an der Überbrückung oder Skelettbildung teilnehmen, was eine Skelettverstärkung und somit eine Viskositätserhöhung zur Folge hat^[3-38].

Die „Lösemittel“ können auch die Oberfläche der Polymerteilchen aufweichen und damit die Möglichkeiten einer Haftung oder Adsorption der hydrophoben Gruppen des PUR-Moleküls erhöhen.

3.2.2.7 Lackeigenschaften

PUR-Verdickungsmittel bestehen aus hydrophoben Polymeren. Im Vergleich zu hydrophilen Verdickungsmitteln, wie beispielsweise Polyacrylaten und Celluloseethern, verringern PUR-Verdickungsmittel das Wasserabsorptionsvermögen des Lackes.

Es ist jedoch eindeutig, daß hier große Unterschiede zwischen den verschiedenen PUR-Verdickungsmitteln bestehen und daß die Zusammensetzung und Menge der hydrophoben Komponente eine entscheidende Rolle spielen (Abb. 3.2-21).

Verdickungsmittel	Wasseraufnahme des Farbfilms nach 24 h. Gew. %
PUR-Verdicker I	22
PUR-Verdicker II	32,5

PUR-Verdicker I: Wasserunlöslich, löslich in E.G.
PUR-Verdicker II: Wasserlöslich

Abb. 3.2-21. Einfluß auf die Wasseraufnahme

Hinsichtlich ihrer Abriebfestigkeit sind die PUR-Verdicker den hydrophileren Cellulose- und Polyacrylat-Verdickern überlegen (Abb. 3.2-22).

Die oben stehenden Ausführungen verdeutlichen, daß PUR-Verdicker ihre Aktivität der Micellbildung und Assoziation mit Dispersionsteilchen verdanken. Es bestehen auch Wechselwirkungen mit anderen Komponenten wie Lösemitteln und Additiven.

Scheuerfestig

Verdicker

PUR-Verd. I
Hydroxy Ethyl
Polyakrylat

Abb. 3.2-22.

Im Vergleich
Möglichkeit
während des
Zusammens
eigenschaften

3.2.2.8 Ha

Borchigell L
Coatex BR 1
SER-AD FX

3.2.3 Org

Joh

3.2.3.1 Ein

Organische V
schen Eigens
den Ablaufen
dert.

Dazu stehe
dukten zur Ve
Verdicker sine

Von den an
Verdicker oft
dieser Additiv

Scheuerfestigkeit nach DIN 53778

Verdicker	%	200 µm Schicht	
		7 Tage	28 Tage
PUR-Verd. I	1,0	949 Zyklen	1020 Zyklen
Hydroxy Ethyl Zellulose	0,30	344 Zyklen	474 Zyklen
Polyakrylat	0,35	412 Zyklen	593 Zyklen

Abb. 3.2-22. Einfluß auf die Scheuerfestigkeit

Im Vergleich zu den traditionellen Verdickern bieten PUR-Verdicker interessante Möglichkeiten zur Verbesserung des Verlaufs und der Filmdicke. Außerdem tritt während des Rollauftrags eine geringere Sprühnebelbildung auf. Die chemische Zusammensetzung von PUR-Verdickern hat einen starken Einfluß auf die Lacksigenschaften, wie beispielsweise Wasserempfindlichkeit, Glanz und Weißgrad.

3.2.2.8 Handelsprodukte

Borchigel L 75N (Borchers GmbH)
 Coatex BR 100 (Coatex S.A.)
 SER-AD FX 1010 (SERVO Delden B.V.)

3.2.3 Organische Verdicker für lösemittelhaltige Lacke

Johan Bieleman

3.2.3.1 Einführung

Organische Verdicker werden erfolgreich eingesetzt zur Optimierung der rheologischen Eigenschaften in Lacken auf Basis organischer Lösemittel. Besonders werden Ablaufen und Absetzen durch Zusatz geeigneter organischer Verdicker verhindert.

Dazu stehen dem Lackformulierer eine große Auswahl an unterschiedlichen Produkten zur Verfügung. Die Variationsmöglichkeiten im chemischen Aufbau dieser Verdicker sind außerordentlich vielseitig.

Von den anorganischen Verdickern (s. Abschn. 3.1) unterscheiden sich organische Verdicker oft dadurch, daß sie eine gewisse Grenzflächenaktivität aufweisen. Viele dieser Additive werden während der Filmbildung in die Polymermatrix eingebaut.

Damit ergeben diese optimale optische Lackeigenschaften, wie z.B. Glanz. Jedoch zeigen die anorganischen Verdicker meist eine stärker verdickende Wirkung.

3.2.3.2 Produktübersicht

Zu den am häufigsten angewandten organischen Verdickern für die Verwendung in organischen Lösemitteln enthaltenden Lacken gehören:

- hydriertes Ricinusöl
- Polyamide
- überbasische Sulfonate

Die Stärken und Schwächen dieser Verdicker werden in der Abbildung 3.2-23 aufgelistet. Ebenfalls werden die typischen Eigenschaften verglichen mit den zwei wichtigsten Vertretern der anorganischen Verdicker, den Schichtsilikaten und Kieselsäure-basierenden Verdickern^[3-41]. Es sei darauf hingewiesen, daß es sich bei diesem Vergleich um sehr allgemeine Eigenschaften handelt; abhängig von der spezifischen Produktqualität können in der Praxis erhebliche Abweichungen festgestellt werden.

Verdicker	Stärken	Schwächen
hydriertes Ricinusöl	stark thixotrop Verlaufeigenschaften	Temperatursensibilität „Seeding“ Lösemittelabhängigkeit
Polyamide	Temperaturstabilität universal	Einarbeitung Zwischenhaftung
überbasische Sulfonate	Einarbeitung hoher Glanzgrad Temperaturstabilität	geringe Wirkung in niedrig pigmentierten Systemen
Schichtsilikate	Universal Preis Hitzebeständigkeit	Einarbeitung möglicher Glanzverlust
Kieselsäure	inert Hitzebeständigkeit	Einarbeitung möglicher Glanzverlust

Abb. 3.2-23. Vergleich typischer Verdickereigenschaften

3.2.3.3 Hydriertes Ricinusöl

Hydrierte Ricinusöle sind die am häufigsten verwendeten organischen Verdicker für nicht-wäßrige Systeme. Sie gehören zu der Gruppe der Fettsäurederivate (s. Abschn. 3.2) und werden hergestellt aus gehärtetem Ricinusöl. Dabei können

weitere che
esterung oc
einen besti
mensetzung

Dennoch
siert werde
eine dreidi
von Wasser

Bei ausre
serstoffbrüc
schen Verd
dung von D
Lackes.

Jedoch is
Wasserstoff
dabei eine v
Ricinusöl m
Lösemittel i
Ricinusöle a

Sowohl d
Einarbeitung

Während
eine kolloid
drei Stufen⁶

Stufe 1: In
Lö.

Stufe 2: Ei
rau

dic

Stufe 3: Be
rau
auf

Die optim
zierung, zw

Hydrierte
Verweilzeit

rheologische
Lösemittels

werden als k
ist bekannt a

Es ist mög
der Lack wäh

lenen Teilche

Hydrierte I

gute Verlaufs

weitere chemische Modifizierungen vorgenommen werden, wie Amidbildung, Veresterung oder Veretherung. Solche Modifizierungen ermöglichen die Anpaßung an einen bestimmten Anwendungszweck und besonders auch an die Lösemittelzusammensetzung des Lackes.

Dennoch können diese Verdicker, basierend auf hydrierten Ricinusölen, charakterisiert werden als Triglyceride von 12-Hydroxystearinsäure. Dieses Molekül zeigt eine dreidimensionale Struktur und verfügt über eine Funktionalität zur Bildung von Wasserstoffbrücken über die Hydroxylgruppen in der Fettsäurekette.

Bei ausreichender Konzentration des Verdickers im Lacksystem können sich Wasserstoffbrücken bilden zwischen zwei benachbarten Verdicker-Molekülen oder zwischen Verdicker und dem Bindemittel. Diese Wechselwirkungen führen zur Bildung von Netzwerken. Solche Netzwerke bewirken eine Viskositätserhöhung des Lackes.

Jedoch ist die Wirkung nicht ausschließlich zurückzuführen auf die Bildung von Wasserstoffbrücken. Auch die wachsartige Struktur der hydrierten Ricinusöle spielt dabei eine wichtige Rolle. Die beste Verdickung wird erreicht, indem das hydrierte Ricinusöl nur teilweise im Lack gelöst wird. Die im Lack eingesetzten organischen Lösemittel üben einen großen Einfluß auf die verdickende Wirkung der hydrierten Ricinusöle aus.

Sowohl die festen als auch die pastenförmigen hydrierten Ricinusöle müssen zur Einarbeitung in den Lack dispergiert und aktiviert werden^[3-42].

Während der Dispergierung wird das hydrierte Ricinusöl benetzt, dabei bildet sich eine kolloide Gelstruktur. Die Ausbildung dieser Gelstruktur erfolgt in folgenden drei Stufen^[3-42]:

- Stufe 1: In dieser Stufe liegt der Verdicker als Pulveragglomerat im Bindemittel/Lösemittel vor.
- Stufe 2: Einwirkung von Scherkräften und Wärme über einen bestimmten Zeitraum führt zur Aufspaltung der Agglomerate und zum Quellen des Verdickers im Lösemittel.
- Stufe 3: Bei anhaltender Wärme und Scherwirkung über einen bestimmten Zeitraum werden die im Lösemittel gequollenen Teilchen in Primärteilchen aufgeteilt, die für die Entwicklung der vollen Aktivität erforderlich sind.

Die optimale Einarbeitungstemperatur liegt allgemein, abhängig von der Modifizierung, zwischen etwa 35 und 70 °C.

Hydrierte Ricinusöle können, wenn sie hohen Temperaturen und/oder sehr langen Verweilzeiten ausgesetzt oder teilweise in Lösemitteln wie Xylol gelöst werden, an rheologischen Eigenschaften verlieren. Beim Abkühlen oder nach Verdunstung des Lösemittels während der Filmbildung kristallisiert der Verdicker aus, die Kristalle werden als kleine Körnchen in der getrockneten Schicht sichtbar. Dieses Phänomen ist bekannt als „seeding“.

Es ist möglich, ein nur teilweise gelöstes organisches Additiv aufzuarbeiten, indem der Lack während des Abkühlens erneut geschert wird. Hierdurch werden die gequollenen Teilchen wieder in ihre rheologisch wirksame kolloide Struktur überführt^[3-42].

Hydrierte Ricinusöle ergeben eine relativ starke Thixotropie und damit verbunden gute Verlaufseigenschaften der Lackfarbe.

3.2.3.4 Polyamide

Polyamide gibt es in sehr vielen Zusammensetzungen. Sie werden hergestellt aus verschiedenen Carboxylverbindungen und Aminen. Die Rohstoffe und Konditionen werden so gewählt, daß hochmolekulare wachsartige Polymere mit endständigen Amid-Gruppen entstehen.

Die Strukturbildung im Lack kommt einerseits durch Chelatbildung, andererseits durch die Bildung von Wasserstoffbrücken zu Stande. Polyamide quellen in manchen organischen Lösemitteln auf, wodurch das molekulare Volumen des Verdickers – und damit auch die Viskosität – stark zunimmt. Im Ruhestand befinden sich die gequollenen, teilweise verknäuelten Molekülketten in einem Zustand idealer Unordnung mit der Folge einer hohen Viskosität.

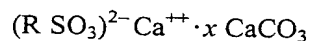
Ähnlich wie bei den Cellulose-Verdickern in wäßrigen Systemen (s. Abschn. 3.2.1) orientieren sich die Moleküle bei zunehmender Scherung parallel zur Strömungsrichtung. Dadurch können die Moleküle einfacher aneinander vorbeigleiten, was sich in einer geringeren Viskosität ausdrückt. Mit Polyamiden verdickte Lacke weisen daher eine ausgeprägte Strukturviskosität auf.

Polyamide müssen während der Einarbeitung voll dispergiert werden. Manche Typen benötigen, wie dies der Fall ist bei den hydrierten Ricinusölen, ebenfalls eine minimale Einarbeitungstemperatur. Im Falle von bestimmten Polyaminoamiden ist diese Einarbeitungstemperatur so hoch, daß die Verdicker während der Bindemittelherstellung bei Temperaturen über 150°C zugegeben und in das Bindemittelmolekül chemisch eingebaut werden.

Polyamide können die Zwischenhaftung der Lackschichten nachteilig beeinflussen^[3-41]. Angenommen wird, daß die Polyamidmoleküle in der Lackschicht zur Grenzfläche Lackschicht/Luft migrieren, wodurch die Haftung der folgenden Schichtes negativ beeinflußt wird.

3.2.3.5 Überbasische Sulfonate

Überbasische Sulfonate gehören zu den neuesten Verdickern für lösemittelhaltige Lacke. Diese Sulfonate werden hergestellt aus z.B. Calciumsulfonaten in einem organischen Lösemittel. Diese neutralen Calciumsulfonate werden einem Carbonisierungsprozeß unterworfen, um basisches Calciumsulfonat der folgenden Struktur zu erhalten:



R = Alkyl und/oder Arylgruppe
x = 1 ... 20

In dieser Formulierung liegt das Calciumcarbonat in kolloid dispergierter amorpher Form vor, als Lösemittel wird ein organisches Lösemittel verwendet^[3-43].

Das basische Calciumcarbonat wird anschließend in eine kristalline Form umgewandelt. Die Mikrokristalle haben eine Größenordnung von 0,5 bis 3 µm.

Calciumcarbonatverbindungen z
Folge des
Das errei
Ein we
sischen V
rühren. D
temperatu
laufneigun
und keine
Eine Ei
ren Kataly
Die höc

3.2.3.6 I

Thixcin R
Irgagel
SER-AD F

Literatur

Literatur z

- [3-1] Semi
- [3-2] Patto
2. Au
- [3-3] Rheo
- [3-4] Schul
S. 37

Literatur z

- [3-5] Schw
- [3-6] Pattor
2. Au
- [3-7] Rheol
- [3-8] Cody,
halten
S. 10-
- [3-9] Grim,
1968

Calciumsulfonat-Moleküle werden über die poläre Sulfonatgruppe auf den Calciumcarbonatteilchen adsorbiert. Über van-der-Waals Kräfte entstehen Wechselwirkungen zwischen den apolaren Segmenten der adsorbierten Sulfonatmoleküle. Als Folge dessen werden Mikrostrukturen gebildet, wodurch die Viskosität erhöht wird. Das erreichte rheologische Verhalten ist stark strukturviskos.

Ein wesentlicher Vorteil dieser Verdicker ist ihre leichte Einarbeitung. Die überbasischen Verdicker sind flüssig und erreichen optimale Wirkung durch leichtes Einrühren. Die Gelstrukturen, die mit basischen Sulfonaten erzielt werden, sind sehr temperaturstabil. Die Vorteile umfassen weiter ein gutes Ablaufverhalten – die Ablaufneigung frisch applizierter Lackschichten lässt sich leicht zu unterdrücken – und keinen Glanzverlust.

Eine Einschränkung ist ihre hohe Alkalität, diese Verdicker können nicht mit sauren Katalysatoren kombiniert werden.

Die höchste Effektivität wird in hochpigmentierten Systemen erreicht.

3.2.3.6 Handelsprodukte

Thixcin R	(Rheox Inc.)
Irgagel	(Lubrizol Inc.)
SER-AD FX 2050	(SERVO-Delden B.V.)

Literatur

Literatur zu Abschnitt 3.0

- [3-1] Seminarbuch „Physica Rheologiekurs“, ThIS Scientific B.V., 11 November 1991
- [3-2] Patton, T.C., *Paint Flow and Pigment Dispersion*, Wiley-Interscience, New York, 2. Auflage, 1978
- [3-3] *Rheologie-Handbuch*, Firmenpublikation der Kronos Titan, Leverkusen
- [3-4] Schultze, W., Werle, R., *Dispersions-Silikatsysteme*, Expert Verlag TAW Esslingen, S. 378

Literatur zu Abschnitt 3.1

- [3-5] Schwindt, R., *Firmenpublikation 5031R*, Rheox GmbH, Leverkusen
- [3-6] Patton, T. C., *Paint Flow and Pigment Dispersion*, Wiley-Interscience, New York, 2. Auflage, 1978
- [3-7] *Rheologie-Handbuch*, Firmenpublikation Kronos Titan, Leverkusen
- [3-8] Cody, C. A., Reichert, W. W., „Untersuchung des grundlegenden rheologischen Verhaltens von Organoschichtsilicaten“, *Tribologie und Schmierungstechnik*, 34 (1987), S. 10–19
- [3-9] Grim, R., *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill Book Company, New York, 2. Auflage, 1968

Literatur zu Abschnitt 3.2.1

- [3-10] Whistler, R. J., *Industrial Gums, Polysaccharides and Their Derivatives* (Industrielle Gummis, Polysaccharide und ihre Derivate), New York, Academic Press, 1973
- [3-11] Ott, E., Sparlin, H. M., *Cellulose and Cellulose Derivatives Part I - V*, New York, Wiley Interscience, 1971
- [3-12] Kennedy, J. F., Phillips, G. O., Williams, P. A., *Cellulose Sources and Exploration* (Cellulosequellen und Nutzung), New York, John Wiley & Sons, 1990
- [3-13] Kennedy, J. F., Phillips, G. O., Williams, P. A., *Cellulose and its derivatives* (Cellulose und ihre Derivate), New York, John Wiley & Sons, 1985
- [3-14] Kennedy, J. F., Phillips, G. O., Williams, P. A., *Wood and Cellulosics* (Holz und Cellulosen), New York, John Wiley & Sons, 1987
- [3-15] Doenges, R., Nonionic Cellulose Ethers (Nonionische Celluloseether), *British Polymer Journal* 23 (1990), S. 315-326
- [3-16] Klug, E. D., „Studies on the distribution of substituents in hydroxyethyl cellulose,“ *Water-Soluble polymers* (1973), S. 401-416
- [3-17] Davidson, R. L., *Handbook of Water-Soluble Gums and Resins* (Handbuch über wasserlösliche Gummis und Harze), New York, McGraw-Hill Book Company, 1980
- [3-18] Griffith, K. A., Leipold, D. A., „Rheology Modifiers in Aqueous Systems,“ *Journal of Water Borne Coatings*, 1987
- [3-19] Kroon, G., „Cellulose ethers in Waterborne Paints“ (Celluloseether in Farben auf Wasserbasis), *Hercules Presentation to AITIVA meeting*, 1995
- [3-20] Glass, J. E., „The influence of water-soluble polymers on the application performance of water-borne coatings,“ (Der Einfluß von wasserlöslichen Polymeren auf die Anwendungsleistung von Coatings auf Wasserbasis), *4th International Conference in Organic Coatings Science and Technology*, 1978
- [3-21] „Aqualon cellulose ethers, Their role in latex paint,“ *Hercules Brochure*, 1994
- [3-22] *Internal Hercules R & D Reports*, 1981-1990
- [3-23] Klug, E. D., t'Sas, H. E., „A Hydroxyethyl cellulose of improved biostability for use in latex paints,“ *3rd International Conference in Organic Coatings Science and Technology*, 1977
- [3-24] Shaw, K. G., Leipold, D. A., „New Cellulosic Polymers for rheology control of latex paints,“ (Neue Cellulosepolymere zur rheologischen Kontrolle von Latexfarben), *Journal of Coatings Technology*, 57 (1985), S. 63-72
- [3-25] Van Arkel, J. S., „Natrosol Plus Hydrophobically modified Hydroxyethyl cellulose,“ (Natrosol plus hydrophobisch modifizierte Hydroxyethylcellulose), *Chemspec Europe BACS Symposium*, 1989
- [3-26] Kroon, G., „Associative behavior of hydrophobically modified hydroxyethyl celluloses (HMHECs) in waterborne coatings,“ (Assoziatives Verhalten von hydrophobisch modifizierten Hydroxyethylcellulosen (HMHECs) in Coatings auf Wasserbasis), *Progress in Organic Coatings*, 22, Elsevier Sequoia, 1993
- [3-27] Brown, R. G., *Third Asia-Pacific Conference* (Dritte Asien-Pazifik-Konferenz), Paper 9, Paint Research Association, 1992
- [3-28] Kroon, G., „Formulating Gloss Emulsion paints with cellulose-based Associative Thickeners,“ (Formulieren von Gloss Emulsions-Farben mit assoziativen Verdickungsmitteln auf Cellulosebasis), *Surface Coatings International* 7 (1995), S. 285-288
- [3-29] Tanford, C., *The Hydrophobic effect* (Der hydrophobische Effekt), 2nd Ed. New York, Wiley-Interscience, 1980

- [3-30] Jol
me
- [3-31] We
du
- [3-32] Be
No.
- [3-33] Cel
von
- [3-34] Cel
lubl
- [3-35] Nat
sch
- [3-36] Cul
lose
- [3-37] Tylo

Literatur :

- [3-38] Biele
- [3-39] Biele
(1991)
- [3-40] Biele

Literatur z

- [3-41] Booth
- [3-42] Rheol
- [3-42] Perz,

- [3-30] Johnson, E. A., „Wechselwirkungen zwischen Rheologie Modifizierungs- und Pigmentdispergiermitteln,“ *Farbe + Lack*, 1994
- [3-31] Walocel, M., „Methylhydroxypropyl cellulose/methylhydroxyethyl cellulose,“ *Produktbroschüre von Wolff Walsrode*, 1993
- [3-32] Bermocol in latex paints (Bermocol in Latexfarben); *Produktbroschüre von Berol Nobel*, 1992
- [3-33] Cellosize Hydroxyethyl cellulose (Hydroxyethylcellulose) HEC, *Produktbroschüre von Union Carbide*, 1987
- [3-34] *Celacol the natural solution*, technical manual from Courtaulds Chemicals Water Soluble Polymers Group, 1987
- [3-35] Natrosol Hydroxyethyl cellulose, Physical and chemical properties, *Produktbroschüre von Hercules*
- [3-36] Culminal Methylcellulose, methylhydroxyethylcellulose, methylhydroxypropylcellulose, Physical and chemical properties, *Produktbroschüre von Hercules*
- [3-37] Tylose wasserlösliche Celluloseether, *Produktbroschüre von Hoechst*

Literatur zu Abschnitt 3.2.2

- [3-38] Bieleman, J. H., *Welt der Farben* 6 (1996), S. 8
- [3-39] Bieleman, J. H., Riesthuis, F. J. J., van der Velden, P. M., *Proc. Roy. Soc. Chem.* 76 (1990), S. 156
- [3-40] Bieleman, J. H., *T.A.W., Wuppertal: Seminar Wasserlacke, Kongreßbuch*, 1996

Literatur zu Abschnitt 3.2.3

- [3-41] Boothe, D. P., *Industrial Paint and Powder* 3 (1994), S. 21
- [3-42] *Rheologie Handbuch*, Firmenpublikation Rheox Inc., Leverkusen
- [3-42] Perz, J. S., *FSCT Congress*, Chicago, 24–26 October 1984.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)